

Zeitschrift
für
43219
Anorganische Chemie.

Unter Mitwirkung von

M. Berthelot-Paris, C. W. Blomstrand-Lund, B. Brauner-Prag,
F. W. Clarke-Washington, A. Classen-Aachen, P. T. Cleve-Upsala,
J. P. Cooke-Cambridge Mass., A. Cossa-Turin, W. Crookes-London,
A. Ditte-Paris, C. Friedheim-Berlin, W. Gibbs-Newport,
W. Hempel-Dresden, S. M. Jörgensen-Kopenhagen, K. Kraut-Hannover,
G. Lunge-Zürich, J. W. Mallet-Virginia, F. Mauro-Neapel,
D. Mendelejeff-St. Petersburg, V. Meyer-Heidelberg, L. Mond-London,
L. F. Nilson-Stockholm, A. Piccini-Rom, H. E. Roscoe-London,
K. Seubert-Tübingen, W. Spring-Lüttich, T. E. Thorpe-London,
Cl. Winkler-Freiberg und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

Gerhard Krüss
in München.

Vierter Band.

Hamburg und Leipzig.
Verlag von Leopold Voss.
1893.

Zeitschrift

Organische Chemie

von

Dr. Hermann A. Meyer, Professor an der Universität zu Bonn, und Dr. Wilhelm Meyer, Professor an der Universität zu Bonn, herausgegeben.

Hermann A. Meyer

Verlag von

Verlag von

1894

Inhaltsverzeichnis.

Original-Abhandlungen.

	Seite
O. Pettersson, Methode zur Darstellung von wasserfreien Chloriden der seltenen Erdmetalle. Mit einer Figur im Text.....	1
Clemens Winkler, Über die vermeintliche Zerlegbarkeit von Nickel und Kobalt und die Atomgewichte dieser Metalle	10
Karl Hofmann und Gerhard Krüss, Über die Terbinerde. Mit 3 Figuren im Text	26
Karl Seubert und M. Elten, Zur Kenntnis der basischen Metallsulfite. Mit einer Figur im Text.....	44
Edgar F. Smith und J. Bird Moyer, Über die Trennung des Quecksilbers von Wismut auf elektrolytischem Wege	96
Alex. Classen und B. Zahorsky, Über die Einwirkung von flüssigem Chlor auf Metallchloride	100
Anton Karl Reischle, Über die Methoden zur quantitativen Bestimmung der Borsäure. Mitgeteilt von Gerhard Krüss	111
H. L. Wells und W. R. Johnston, Über die Ammoniumbleihalogenide.	117
H. L. Wells, Über die Rubidium-Blei-Halogenide, sowie Übersicht über die Doppelhalogenverbindungen des Bleis.....	128
F. Kehrman und Nicolas Pickersgill, Einige neue Doppel-Salze der Oxalsäure.....	133
F. Kehrman, Zur Kenntnis der komplexen, anorganischen Säuren. V..	138
C. Friedheim, Über die maßanalytische Bestimmung freien Chlors.....	145
Gerhard Krüss und Anton Loose, Annähernde Bestimmung des Äquivalentes seltener Erden durch Titration	161
Anton Reischle, Über einige neue Alkaliborate	166
F. A. Gooch und P. E. Browning, Über die Bestimmung von Jod in Halogensalzen durch Einwirkung von Arsensäure	178
Emanuel Glatzel, Über normale Sulfophosphate.....	186
Odin T. Christensen, Einige Reaktionen mit Ammoniak bei niedrigen Temperaturen.....	227
Alex. Classen, Zur Trennung des Kupfers von Wismut.....	234
Edgar F. Smith und Vickers Oberholtzer, Über die Einwirkung der Haloidsäuren in Gasform auf Molybdänsäure	236
P. Petrenko-Kritschenko, Zur Kenntnis der Palladiumsulfide	247
Hugo Neubauer, Die Zuverlässigkeit der Phosphorsäurebestimmung als Magnesiumphosphat, insbesondere nach der Molybdänmethode. II. Mitteilung. Mit einer Figur im Text	251
Edgar F. Smith und J. Bird Moyer, Elektrolytische Trennungen....	267
Edgar F. Smith und D. L. Wallace, Über die elektrolytische Trennung des Kupfers von Antimon	278

	Seite
Carl Friedheim, Beiträge zur Kenntnis der komplexen Säuren. VI. Mit- teilung	275
Theodor Wilm, Notiz über das Natriumplatincyänür	298
Theodor Wilm, Über ein neues Vorkommen von palladiumhaltigem Gold im Kaukasus.....	300
W. Muthmann, Bemerkung über den roten Phosphor	303
Otto Pettersson und August Smett, Neue Methode zur quantitativen Bestimmung des Kohlenstoffes in Eisen und Stahl. Mit 5 Figuren im Text.....	305
Theodor Wilm, Über quecksilberhaltige Goldkrystalle	325
H. L. Wells, Über einige Doppelsalze von Bleitetrachlorid. Mit einer Figur im Text	335
H. L. Wells, Über eine Methode zur quantitativen Bestimmung von Cäsium und zur Darstellung reiner Cäsium- und Rubidiumverbindungen	341
H. L. Wells, Über einige eigentümliche Halogenverbindungen von Kalium und Blei	346
Arthur Rosenheim, Über die Einwirkung anorganischer Metallsäuren auf organische Säuren	352
Edgar F. Smith und Victor Lenher, Über die Einwirkung von Ammoniakgas auf Molybdänylchlorid	374
Edgar F. Smith und Owen L. Shinn, Einwirkung von Ammoniakgas auf Wolframylchlorid	381
J. W. Retgers, Die Sublimationsprodukte des Arsens.....	403
M. Carey Lea, Über die Natur gewisser Lösungen und über eine neue Methode zur Untersuchung derselben.....	440
H. L. Wheeler, Die Doppelhalogenide von Arsen mit Cäsium und Ru- bidium und einige Verbindungen des Arsentrioxys mit den Halo- geniden von Cäsium, Rubidium und Kalium	451
Clemens Winkler, Zur Bestimmung der Atomgewichte von Nickel und Kobalt	462
F. Kehrman, Zur Geschichte der komplexen Säuren.....	465

Referate.

Allgemeine und physikalische Chemie.....	151, 310, 384, 467
Anorganische Chemie	152, 313, 387, 469
Analytische und angewandte Chemie	155, 318, 396, 477
Mineralogie und Krystallographie	157, 321, 402, 481

Bücherschau.....	159, 483
Berichtigung	160
Nachruf auf FRANCESCO MAURO. (Mit Porträt)	484
Sachregister	485
Autorenregister	507

Methode zur Darstellung von wasserfreien Chloriden der seltenen Erdmetalle.

Von

O. PETTERSSON.

Mit einer Figur im Text.

Seit einigen Jahren bin ich im Verein mit mehreren Assistenten und Laboranten an dem Laboratorium unserer Hochschule mit Untersuchungen über die seltenen Erdmetalle beschäftigt gewesen. Die leitende Idee bei dieser Arbeit war folgende:

Die allgemeine Erfahrung auf diesem Gebiet hat zur Genüge gezeigt, daß man durch rein chemische Reaktionen, welche in wässriger Lösung stattfinden, auch mit unendlicher Mühe durch systematisch ausgeführte Fraktionierungen keine absolute, sondern nur mehr oder weniger approximative Trennungen bewirkt, wobei das brauchbare Material unter den Händen des Experimentators allmählich schwindet, weil das meiste sich bei dem Fraktionieren in den sogenannten mittleren, d. h. unreinen Fraktionen ansammelt, während das sogenannte reinste Material der extremen Fraktionen, welches einzig und allein für das Studium der Eigenschaften der seltenen Elemente und ihrer Verbindungen benutzt werden kann, sich auf minimale Gewichtsmengen reduziert, welche schliesslich zu den Konstantbestimmungen angewandt werden müssen, ohne die von der Wissenschaft sonst geforderte Qualifikation, nämlich das Kriterium völliger Reinheit zu besitzen. Nach meinem Erachten hat man auf diesem Gebiete bisher zu wenig die Tragweite von rein physikalischen Methoden und Operationen, wie z. B. Destillation, Elektrolyse u. s. w., geprüft, welche mit wasserfreiem Material, wenn möglich mit den Elementen selbst, ausgeführt werden können.

Der erste Zweck unserer Arbeit war deshalb, eine Methode zu finden zur bequemen Darstellung von wasserfreien Chloriden aus dem Rohmaterial der seltenen Erden und zur Fraktionierung derselben durch Destillation. In zweiter Linie sollte dann der Versuch gemacht werden, aus diesen Chloriden die metallischen Elemente auszu-

scheiden und durch die Verschiedenheit ihrer physikalischen Eigenschaften zu trennen. Es läßt sich nämlich mit grofser Wahrscheinlichkeit voraussehen, dafs von der grofsen Anzahl von verschiedenen Metallen, welche in diesen Erden vorhanden sind, gewisse Elemente ein gröfseres Atomvolum, mehr ausgeprägte positive Natur, leichtere Schmelzbarkeit und gröfsere Flüchtigkeit besitzen müssen als die übrigen, und es ist daher wahrscheinlich, dafs, wenn einmal eine wirklich praktische Methode zur Darstellung hinreichender Mengen von Metallen aus den seltenen Oxyden oder Chloriden vorliegt, die Trennung der Komponenten dieses Kollektivelementes ganz andere Aussichten haben wird, als jetzt.

Ich beschränke mich in dieser Mitteilung darauf, die Methode zu beschreiben, welche ich zu der Darstellung und Destillation von Chloriden aus dem seltenen Erdmaterial ausgearbeitet habe, und einige von den damit erhaltenen Resultaten vorläufig mitzuteilen. Gern hätte ich damit eine Zeit gewartet, allein die rege Arbeit, welche in letzter Zeit in anderen Laboratorien diesem Gegenstande zugewandt wird, macht es zur Pflicht, eine Arbeitsmethode, welche vollständig ausgearbeitet ist und sich als leistungsfähig erwiesen hat, bekannt zu machen.

Unser Material an seltenen Erden stammt aus Xenotim von dem nunmehr erschöpften Fundort bei Narestö und aus Monacit von Arendal.

Aus diesen Phosphaten haben wir auf Wegen, welche hier unerwähnt bleiben mögen, ein Kollektivoxyd, der Gadolinitgruppe angehörend, von dem Atomgewicht

$$\text{III} \\ R = 105.9$$

bereitet (aus Xenotim) und ein anderes Oxyd, dem Ceritmetalle angehörig, aus dem Monacit erhalten, woraus nach MOSANDERS Methode das Ceroxyd möglichst entfernt wurde. Reines Cerbioxyd von CLEVES Bereitung stand auch zu meiner Verfügung.

Außerdem habe ich die Methode geprüft auf ein approximativ gereinigtes Yttriumoxyd von dem Atomgewicht

$$\text{III} \\ R = 90.8 \text{ (NILSONS Bestimmung.)}$$

welches ich von einer früheren gemeinsamen Arbeit mit NILSON übrig hatte, und auf ein holmiumreiches Oxyd von

$$R = 165.1,$$

welches Professor CLEVE mir gütigst überliefs.

Da es mir in allen Fällen gelang, aus so verschiedenartigen Oxyden wasserfreie Chloride von neutraler Zusammensetzung dar-

zustellen, glaube ich, die folgende Methode als eine generelle auf dem Gebiet der seltenen Erden bezeichnen zu können.

Das Verfahren besteht darin, Oxyde der seltenen Erdmetalle in einer Kohlenröhre durch trocknes Chlorwasserstoffgas zu zerlegen.

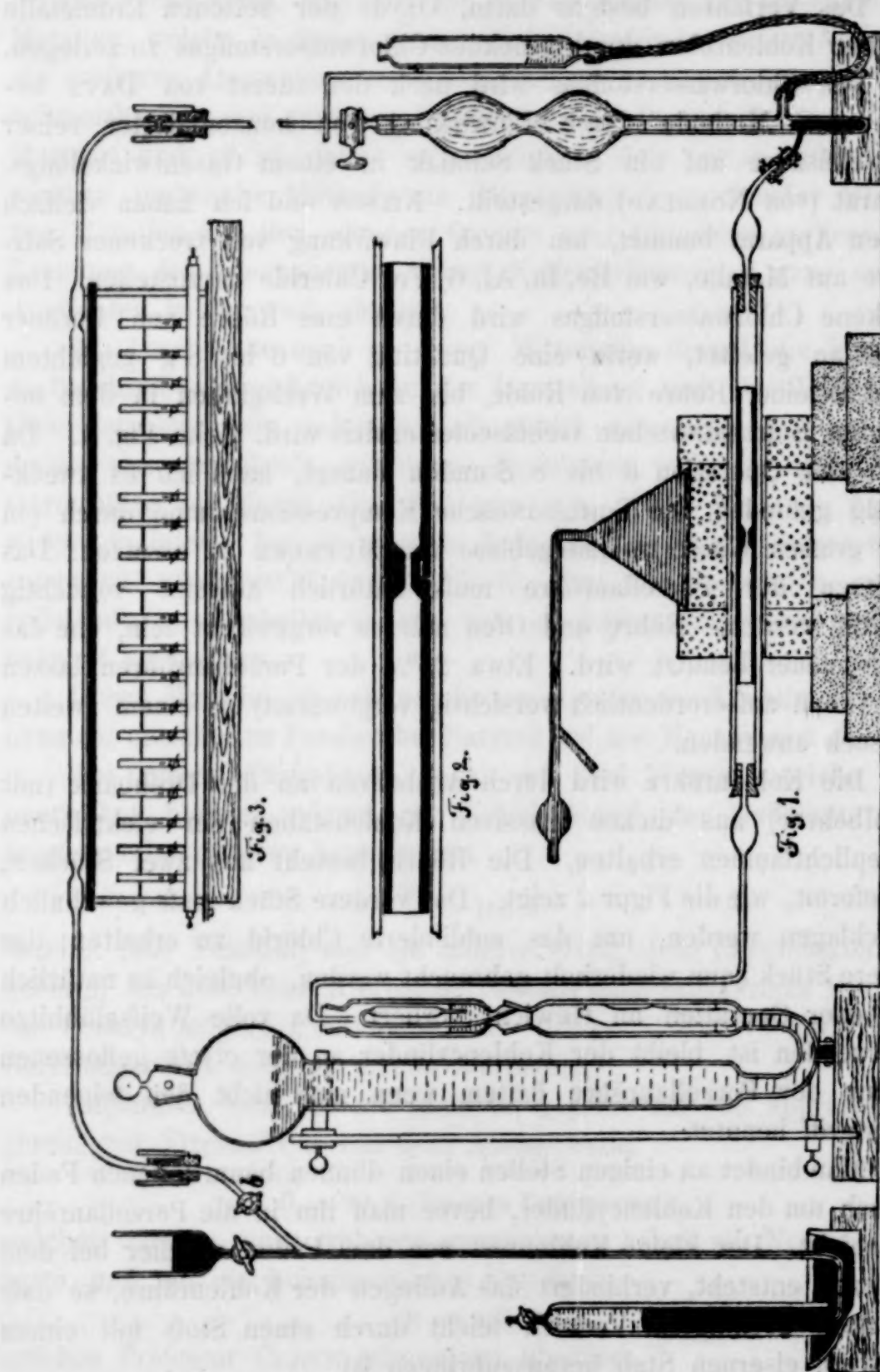
Das Chlorwasserstoffgas wird nach der zuerst von DAVY angegebenen Methode durch Einwirkung von konzentrierter reiner Schwefelsäure auf ein Stück Salmiak in einem Gasentwickelungsapparat (von NORBLAD) dargestellt. NILSON und ich haben vielfach diesen Apparat benutzt, um durch Einwirkung von trockener Salzsäure auf Metalle, wie Be, In, Al, G, Fe, Chloride darzustellen. Das trockene Chlorwasserstoffgas wird durch eine Röhre von Berliner Porzellan geleitet, worin eine Quantität von 6 bis 8 g geglühtem Oxyd in einer Röhre von Kohle bis zum Weißglühen in dem bekannten SCHLÖSINGSchen Gebläseofen erhitzt wird, siehe Fig. 1. Da solch eine Operation 6 bis 8 Stunden dauert, habe ich es zweckmäßig gefunden, die SCHLÖSINGSche Kompressionspumpe durch ein sehr großes Wassertrommelgebläse von MUENEKE zu ersetzen. Das Erhitzen der Porzellanröhre muß natürlich äußerst vorsichtig geleitet werden. Röhre und Ofen müssen vorgewärmt sein, ehe das Gebläsefeuer benutzt wird. Etwa 25% der Porzellanröhren lassen sich (wenn außerordentlich vorsichtig vorgewärmt) zu einem zweiten Versuch anwenden.

Die Kohlenröhre wird durch Ausbohren an der Drehbank (mit Stahlbohrer) aus dicken massiven Kohlenstäben der elektrischen Bogenlichtlampen erhalten. Die Röhre besteht aus zwei Stücken, so geformt, wie die Figur 2 zeigt. Das vordere Stück muß gewöhnlich zerschlagen werden, um das sublimierte Chlorid zu erhalten; das hintere Stück kann wiederholt gebraucht werden, obgleich es natürlich bei jeder Operation an Gewicht verliert. Da volle Weißglühhitze anzuwenden ist, bleibt der Kohlencylinder an der etwas geflossenen Glasur der Porzellanröhre haften, wenn man nicht den folgenden Kunstgriff benutzt:

Man bindet an einigen Stellen einen dünnen baumwollenen Faden einfach um den Kohlencylinder, bevor man ihn in die Porzellanröhre einschiebt. Der kleine Kohlenrest von dem Faden, welcher bei dem Erhitzen entsteht, verhindert das Anliegen der Kohlenröhre, so daß sie nach beendigtem Versuch leicht durch einen Stoß mit einem massiven eisernen Stab herauszubringen ist.

Die entweichenden Gase werden über Wasser in einem Nitrometer von LUHME, welcher 500 ccm faßt, aufgesammelt, gemessen und

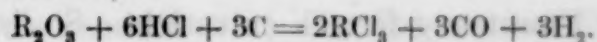
eventuell analysiert. Die Reaktion zwischen Oxyd, Chlorwasserstoff und Kohle fängt erst bei lebhafter Rotglut an. Man kann deshalb



alle Feuchtigkeit und Luft durch trockenen Chlorwasserstoff aus der Kohle und dem Oxyd bei hoher Temperatur austreiben, so daß der

Chlorwasserstoff ohne Rest vom Wasser absorbiert wird. Steigert man dann die Temperatur, so wird der Chlorwasserstoff vollständig zersetzt, und ein Gemisch von Wasserstoff und Kohlenoxyd sammelt sich in dem Nitrometer, während die Chloride in dem vorderen Teil der Kohlenröhre sich absetzen.

Die Reaktion verläuft so, als wenn sich der Chlorwasserstoff dissoziiert und das entstandene Chlorgas mit Kohle und Metalloxyd flüchtiges Chlorid und Kohlenoxyd gebildet hätte (die bekannte OERSTEDSche Reaktion)



Soviel ist gewifs, dafs die Reduktion der Oxyde durch die Kohle und nicht durch den Chlorwasserstoff allein bewirkt wird. Denn als ich 2.554 g Erde aus Xenotim in einem Platincylinde im HCl-Strome zur Weifsglut erhitzte, erhielt ich nur etwa 1 ccm Gas, und das Oxyd hatte sich nur insofern verändert, dafs es die gelbliche Farbe verloren (durch Reduktion des färbenden Terbin-oxydes) und eine weifse Farbe mit einem schwachen Stich ins rosenrote (von Er_2O_3) angenommen hatte. Es ist jedoch auffallend, dafs das Oxyd gar nicht innig mit Kohle vermengt sein mufs, sondern dafs der Kohlenstoff der Röhrenwand, worauf die glühende Erde liegt, reduzierend einwirkt, und zwar in dem Grade, dafs bei Weifsglut kein Chlorwasserstoffgas unzersetzt durch die Röhre passiert. Die Gasentwicklung ist äufserst regelmäfsig, im Anfang etwa 500 ccm in 7 bis 8 Minuten, später langsamer und da das Oxyd vorher gewogen ist und die Gasmenge in dem Nitrometer gemessen wird, ist es möglich, den Versuch vollkommen quantitativ auszuführen und zu jeder beliebigen Zeit das Fortschreiten der Umsetzung zu beurteilen.

Ich habe eine Methode zur gasometrischen Analyse dieser Gase hauptsächlich nach dem Muster der FRANKLANDSchen Wasseranalyse angewandt, welche durch Fig. 3. der Zeichnung verdeutlicht wird.

Das Nitrometer wird durch die bekannte FRANKLANDSche Anordnung luftdicht mit einer glühend gehaltenen Verbrennungsröhre mit Kupferoxyd verbunden, welche andererseits mit einer Sprengelpumpe kommuniziert. Mit Hülfe der Quecksilberpumpe wird zuerst die Verbrennungsröhre (welche eng und dickwandig sein mufs) luftleer gemacht. Dann wird der Hahn *b* geschlossen und *a* geöffnet, wodurch ein Teil der Gase aus dem Nitrometer in das Verbrennungsröhr eintritt und dort der Einwirkung des glühenden Kupferoxyds während einiger Minuten ausgesetzt wird. Der Hahn *a* wird dabei verschlossen gehalten. Nachher öffnet man *b* und „sprengelt“

die Gase aus der Verbrennungsröhre hinüber in das Mefsrohr (siehe Fig. 3.), wo das Volumen bestimmt und die Kohlensäure in üblicher Weise absorbiert wird. Die Verbrennung der Gase geschieht gleich beim Eintritt in das Rohr schon durch die erste Schicht des Kupferoxyds, welches dadurch zu Metall reduziert wird. Der übrige Teil des Oxydes in der Verbrennungsröhre ist ganz unverändert. Die evakuierte Verbrennungsröhre wird so deformiert, daß sie sich nicht zum zweitenmal anwenden läßt.

Das Volum der Gase wird in gewissen Fällen größer gefunden, als der Umsetzungsformel entspricht. So ist es immer der Fall beim Ausglühen im HCl-Strom von Xenotimerden. Die Gasanalyse hat gezeigt, daß neben den brennbaren Gasen (H_2 und CO) eine gewisse Menge von nicht brennbarem Gas vorhanden ist. Am Ende der Operation tritt eine Dissoziation des HCl ein, welches sich dadurch ankündigt, daß das Quecksilber in dem Apparat etwas angegriffen und der prozentische Gehalt von CO in dem Gasgemisch kleiner gefunden wird. In den ersten und mittleren Fraktionen des Gasgemisches (jede Fraktion 500 ccm) wurde z. B. bestimmt:

2. Fraktion	47.41%	CO (Volum)	
4. „	46.05%	„	und in den letzten
11. „	40.12%	„	
12. „	40.76%	„	(letzte Fraktion).

Eine andere Ursache, welche zur Vergrößerung des Gasvolums mitwirkt, ist, daß das Porzellanrohr etwas angegriffen wird. Man findet in der vorderen Mündung derselben einen weißen Anflug von $AlCl_3$, und wenn man das Gas in Wasser einleitet, scheiden sich am Schlusse der Operation, wenn die Erden zersetzt sind, einige Flocken von Kieselsäurehydrat aus.

Bei dem Öffnen der Röhre findet man in dem vorderen Teile der Kohlenröhre die Hauptmasse des Materials als überdestilliertes neutrales Chlorid, bestehend entweder aus einer geschmolzenen großblättrigen, glänzend krystallinischen Masse, oder aus amorphem Pulver. Beides ist neutrales Chlorid, welches in diesen zwei Formen auftreten kann. Das krystallinische Chlorid raucht nicht an der Luft beim Herausnehmen, zieht aber allmählich Feuchtigkeit auf und zerfließt. Es löst sich entweder mit Wärmeentwicklung (Xenotimchloride), oder ohne merkliche Wärmetönung (Monacitchloride) in Wasser.

Das Chlorid von annähernd reinem Yttrium-Material war ein weißes Pulver, oder bildete eine weiße, seideglänzende, großblättrig-

krystallinische Schmelze. Die Chloride von Xenotimmaterial und Holmiumerde sind gelblich grau, diejenigen von Monacitmaterial grauweiß oder ziegelrot.

Glühendes Cerumbioxyd zersetzt anfangs den Chlorwasserstoff sehr energisch, nachher sehr langsam und giebt ein weißes, geschmolzenes und pulveriges Chlorid.

Unter der Gruppe der Gadolinitmetalle scheint Yttrium, unter den Ceritmetallen das Didym (oder vielleicht Nd, ziegelrotes Chlorid) das leichtflüchtigste Chlorid zu bilden. Diese scheinen im allgemeinen schwerflüchtiger als jene zu sein; alle sind erst bei Glühhitze flüchtig und bilden dadurch einen Gegensatz zu den Chloriden von Al und den Elementen der unpaaren Reihe der III. Gruppe.

Das bei der Darstellung erhaltene überdestillierte Produkt ist also im allgemeinen ein Kollektivchlorid, das hauptsächlich dieselben Komponenten wie das Rohmaterial enthält. Eine Lösung in Wasser eines solchen Mischchlorides zeigt Absorptionsstreifen, wenn die Lösung der ursprünglichen Erde solche enthielt.

In den Chloriden von Xenotim- und Holmiummaterial wurden einige Prozente von Chloralkalien, insbesondere von LiCl, gefunden (weshalb die Chlorbestimmung immer einen kleinen Überschufs giebt).

Sämtliche Chloride, die ich dargestellt habe, sind von neutraler Zusammensetzung, wie die folgenden Analysen zeigen:

A. Yttriumchlorid, seideglänzend, weiß, grofsblättrig, xx-isch.
Atomgewicht R = 91.6 (PETTERSSON).

Metall (R)	=	43.21%	$\frac{43.21}{91.6}$	=	0.471	=	1.000
Chlor	=	51.45%	$\frac{51.45}{35.5}$	=	1.449	=	3.076
Verlust (Alk. Chloride)	=	5.34%	$\frac{5.34}{100.00}$				

B. Holmiumchlorid.

Atomgewicht R = 164.2 (PETTERSSON) [Analyse von Dr. TILLBERG].

Metall (R)	=	57.26%	$\frac{57.26}{164.2}$	=	0.348	=	1.000
Chlor	=	36.74%	$\frac{36.74}{35.5}$	=	1.035	=	2.973
Verlust	=	6.00%	$\frac{6.00}{100.00}$				

Als die Lösung nach dem Ausfällen des Hydrats durch Ammoniak eingedampft und gelinde geglüht wurde, restierte 0.01564 g, welches vor dem Spektroskop die Linien von Li stark, Na und Ca

sehr schwach zeigte. Da 0.01564 g gerade 6.7 % von der zur Analyse angewandten Chloridmenge = 0.23076 g ausmacht, ist der Verlust in der Analyse erklärt.

C. Chlorid aus Xenotimmaterial, gelblich, großblättrig, xx-isch.
Atomgewicht $R = 106.81$ (GUINCHARD), $R = 106.90$ (PETTERSSON),
[Analyse von Herrn GUINCHARD].

$$\begin{array}{lcl} \text{Metall (R)} & = & 49.22\% \frac{49.22}{106.9} = 0.460 = 1.000 \\ \text{Chlor} & = & 49.36\% \frac{49.36}{35.5} = 1.390 = 3.020 \\ \text{Verlust} & = & 1.42\% \\ & & \hline & & 100.00 \end{array}$$

D. Cerium-Chlorid aus reinem Material (CeO_2 von CLEVE).

^{III}
Atomgewicht $R = 140$. (Analyse von Dr. TILLBERG.)

$$\begin{array}{lcl} \text{Metall (R)} & = & 55.85\% \frac{55.85}{140} = 0.399 = 1.000 \\ \text{Chlor} & = & 43.25\% \frac{43.25}{35.5} = 1.218 = 3.040 \\ \text{Verlust} & = & 0.90\% \\ & & \hline & & 100.00 \end{array}$$

Alle Chloride, welche ich nach dieser Methode aus reinen oder unreinen seltenen Erdoxyden dargestellt und im Chlorwasserstoffstrom überdestilliert erhalten habe, waren also von neutraler Zusammensetzung.¹

Auf dem hinteren Teile der Kohlenröhre blieben dagegen Produkte von verschiedener Zusammensetzung zurück; teils Oxychloride, teils Oxyde, welche gewöhnlich als feines Netzwerk von feuerfesten, weissen Erden restierten, oft von beträchtlich abweichendem Atomgewicht, bisweilen sehr schwierig durch Behandlung mit konzentrierter Salpetersäure und Schwefelsäure aufzulösen. Die Quantitäten von solchen Oxyden, die ich erhalten, sind aber gering, und die Darstellung von größeren Mengen bietet besondere Schwierigkeit. Sehr oft restiert nämlich das Oxyd nicht in der Form von einem feinen Skelett. Wenn das gebildete Chlorid vor dem Überdestillieren in die Poren der Kohlenröhre eingedrungen ist, bleibt auch das Oxyd darin sitzen und geht verloren, da es nicht davon zu trennen ist. Die Resultate meiner Atomgewichtsbestimmungen an diesem

¹ Es wird also künftighin keine Schwierigkeit darbieten, sobald ein Material erhalten wird, was sich wirklich zu Konstantbestimmungen eignet, daraus neutrales Chlorid darzustellen und die Molekulargröße desselben zu bestimmen.

Material wünsche ich deshalb in einer künftigen Mitteilung zu besprechen, wo auch die Resultate der Reduktionsversuche von den Chloriden mit Natrium in eisernen Autoklaven erwähnt werden sollen.

13. März 1893.

Stockholms Högskolas Laboratorium.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. März 1893.

Über die vermeintliche Zerlegbarkeit von Nickel und Kobalt und die Atomgewichte dieser Metalle.

Von

CLEMENS WINKLER.

Seit mehr denn dreissig Jahren harrt die Frage, ob die Atomgewichte des Nickels und des Kobalts gleich gross zu setzen sind, oder ob und um welchen Betrag sie voneinander abweichen, der Entscheidung. Die im Jahre 1826 ausgeführten Bestimmungen ROTHOFFS¹ hatten für beide Metalle nahezu denselben Wert ergeben, aber diese lange Zeit hindurch unbeanstandet gebliebene Gleichheit wurde zweifelhaft, als R. SCHNEIDER² bei der in den Jahren 1857 und 1859 vorgenommenen Analyse der Oxalate zu dem Ergebnis gelangte, dafs das Atomgewicht des Kobalts um etwa zwei Einheiten gröfser sei, als dasjenige des Nickels, und E. VON SOMMARUGA³ diese erhebliche Abweichung wenigstens annähernd bestätigte. Inmittelst sind nun, wie eine von CLEMENS ZIMMERMANN gegebene, nach dessen Tode von GEORG ALIBEGOFF und GERHARD KRÜSS⁴ in dankenswerter Weise veröffentlichte Zusammenstellung zeigt, die Atomgewichte des Nickels und des Kobalts sehr oft und unter Anwendung der verschiedenartigsten Methoden bestimmt worden, ohne dafs sich jedoch dabei der von R. SCHNEIDER beobachtete bedeutende Abstand wiederum ergeben hätte, und das ist für diejenigen Autoren, welche auf dem Gebiete der Atomgewichts-Ermittelung die Führerschaft übernommen haben, Veranlassung geworden, die Atomgewichte der genannten Metalle entweder ganz gleich oder doch nahezu gleich zu setzen. So haben LOTHAR MEYER und KARL SEUBERT⁵ sich beim Nickel wie beim Kobalt für die Zahl ($H = 1$) 58.60 entschieden, D. MENDELEJEFF⁶ setzt ($H = 1$) für Kobalt 58.50, für

¹ ROTHOFF, *Pogg. Ann.* 8, 185.

² R. SCHNEIDER, *Pogg. Ann.* 101, 387 u. 107, 616.

³ E. VON SOMMARUGA, *Journ. pr. Chem.* 100, 106.

⁴ GEORG ALIBEGOFF u. GERHARD KRÜSS, *Ann. Chem.* 232, 324.

⁵ LOTHAR MEYER, *Theoret. Chem.* 1890.

⁶ D. MENDELEJEFF, *Grundlagen d. Chem.* 1891.

Nickel 59.00 ein, während F. W. CLARKE,¹ welcher die Atomgewichte der Elemente auf $O = 16$ bezieht, für Kobalt 59.00 oder ($H = 1$) 58.85, für Nickel 58.70 oder ($H = 1$) 58.55 annimmt. Daß das Atomgewicht des Kobalts aller Wahrscheinlichkeit nach etwas größer ist, als dasjenige des Nickels, geht namentlich auch aus den Bestimmungen von CLEMENS ZIMMERMANN² hervor, welche ($H = 1$) für Kobalt 58.74, für Nickel 58.56 ergeben haben. Außerdem aber zwingt die Erkenntnis des Gesetzes der Periodizität der Elemente, derzufolge deren Eigenschaften Funktionen ihrer Atomgewichte sind, geradezu zur Annahme einer Verschiedenheit in der Höhe der Atomgewichte zweier sich chemisch zwar nahestehenden, immerhin aber doch grundverschiedenen Elemente, wie solche im Nickel und Kobalt vorliegen.

Um diese auf theoretischer Grundlage fußende Annahme experimentell zu bestätigen, unternahmen es im Jahre 1889 GERHARD KRÜSS und F. W. SCHMIDT,³ die Atomgewichte des Nickels und des Kobalts aufs neue zu bestimmen, und zwar wählten sie dabei die nämliche Methode, deren ich⁴ mich früher für den gleichen Zweck bedient hatte und welche auf der Umsetzung der reinen Metalle mit einer säurefreien Auflösung von Natriumgoldchlorid beruht. Hierbei stießen sie jedoch auf Unregelmäßigkeiten, welche sie veranlaßten, gedachter Methode die Brauchbarkeit gänzlich abzusprechen. Ich⁵ habe später das Unhaltbare dieses Vorwurfs dargethan und nachgewiesen, daß gedachte Umsetzung vollkommen glatt verläuft, wenn nur die angewendeten Metalle wirklich rein sind, und man sie, so wie es von mir vorgeschrieben worden war, auf eine Lösung von mehrmals umkrystallisiertem Natriumgoldchlorid einwirken läßt, nicht aber auf eine solche von Goldchlorid, weil diese je nach der Art ihrer Darstellung verschiedene Zusammensetzung und verschiedenes Verhalten zeigen kann. Insbesondere habe ich damals auch auf den mutmaßlichen Gehalt der von GERHARD KRÜSS und F. W. SCHMIDT benutzten Metalle an fremder, alkalisch reagierender Substanz aufmerksam gemacht, weil solche jedem schwammförmigen, nichtregularen Nickel- und Kobaltmetall anzuhaften pflegt, gleichviel, welche

¹ F. W. CLARKE, *Table of Atomic Weights*, 6. Dezember 1890.

² GEORG ALIBEGOFF u. GERHARD KRÜSS, *Ann. Chem.* **232**, 324.

³ GERHARD KRÜSS u. F. W. SCHMIDT, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **22**, 11, ferner *Chem.-Zt.* **1889**, 94 u. 113.

⁴ CL. WINKLER, *Zeitschr. anal. Chem.* **6**, 22.

⁵ CL. WINKLER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **22**, 890.

Darstellungsweise man benutzt haben möge. In der That hat die später vorgenommene Prüfung jenes Untersuchungsmaterials dessen alkalische Reaktion dargethan, so dafs also ihr abweichendes Verhalten neutraler Goldlösung gegenüber nichts Befremdliches mehr hat.

Die Ursache dieser alkalischen, mit dem Einschmelzen der Metalle verschwindenden Reaktion suchen GERHARD KRÜSS und F. W. SCHMIDT¹ beim Nickel darin, dafs dasselbe entweder im fein zerteilten Zustande an sich schon eine geringe Löslichkeit im Wasser besitze, oder dafs es einen fremden Körper, vielleicht ein anderes noch unbekanntes Element enthalte, dem spurenweise Löslichkeit bei alkalischer Reaktion zukomme, und welches beim Einschmelzen des Nickels zur Verflüchtigung oder zur festeren Bindung gelange.

Die Annahme, dafs reines Nickel in fein zerteilter Gestalt eine gewisse, wenn auch höchst geringfügige Löslichkeit im Wasser besitze, vermag ich nicht zu teilen und ich habe ihr auch niemals Ausdruck gegeben. Es war mir² nur aufgefallen, dafs selbst elektrolytisch gefälltes Nickel gegen Goldchloridlösung ein Verhalten zeigte, welches wenigstens andeutungsweise an dasjenige des alkalihaltigen Metalles gemahnte. Als ich aber neuerdings Nickel auf galvanischem Wege hauchdünn auf die Innenwand einer Platinschale niederschlug und diese nach sorglichem Auswaschen mit einer Lösung von Natriumgoldchlorid füllte, vollzog sich die Umsetzung in vollkommen normaler Weise, und das abgeschiedene Gold erwies sich als nickelfrei. Um ferner die Reaktion des galvanisch gefällten, also nicht-regulinischen, auf einer grofsen Oberfläche ausgebreiteten Nickels zu prüfen, wurde eine andere Platinschale innerlich vernickelt, nach dem Auswaschen mit aus einer Platinretorte mehrmals umdestilliertem, in einer Platinflasche aufbewahrtm Wasser gefüllt und, mit einer gröfseren Platinschale bedeckt, unter einer Glasglocke längere Zeit stehen gelassen. Nach Ablauf von acht Tagen zeigte das Wasser noch nicht die mindeste alkalische Reaktion, selbst dann nicht, als es, wiederum in einem Platingefäfse, bis auf ein kleines Volumen verdampft worden war; diese trat auch nicht ein, als man den Nickelüberzug eine weitere Woche hindurch mit dem Wasser bis nahe zum Sieden erhitzte. Selbstverständlich wurde für diese Prüfung ein Lackmuspapier von höchster Empfindlichkeit verwendet. Als endlich das andauernd mit dem Nickel in Berührung gewesene

¹ GERHARD KRÜSS u. F. W. SCHMIDT, *diese Zeitschr.* 2, 238.

² CL. WINKLER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 22, 898.

Wasser nach vorheriger Filtration in einer kleinen Platinschale vollkommen zur Trockene verdunstet wurde, blieb nicht der mindeste Rückstand, und auch durch Schwefelammonium liefs sich in dem unsichtbaren Schaleninhalt kein Nickel nachweisen. Es steht somit fest, dafs reines, elektrolytisch abgeschiedenes Nickel weder Löslichkeit im Wasser noch alkalische Reaktion besitzt.

Wenn nun jedes andere nichtregulinische Nickel — und das gleiche gilt vom Kobalt — merkliche alkalische Reaktion zeigt, selbst dann, wenn, wie bei der Fällung seiner Lösung mit reinstem Quecksilberoxyd, gar kein alkalisches Fällungsmittel in Anwendung gekommen ist, so deutet das auf das Vorhandensein eines fremden Körpers, und zwar einer im Wasser löslichen Verunreinigung, hin. Wie gesagt, glauben GERHARD KRÜSS und F. W. SCHMIDT, aus ihren 1889¹ bei der Einwirkung von Nickel auf Goldchlorid und den später bei der Bestimmung des Atomgewichts des Nickels gemachten Wahrnehmungen schliessen zu sollen, dafs dieses Metall ein fremdes, vielleicht bisher unbekannt gewesenes Element enthält. Die Reindarstellung desselben ist ihnen zwar bis jetzt nicht gelungen, und sie haben ihm deshalb auch den ursprünglich in Aussicht genommenen Namen noch nicht beigelegt; aber aus käuflichem Nickeloxyd haben sie einen weissen Körper abgeschieden, in dem sie das Oxyd des fraglichen Elementes erblicken und an dem sie dessen wichtigste Reaktionen studiert haben. Es wäre wohl richtig gewesen, dieses Studium etwas weiter fortzusetzen, als es in Wirklichkeit geschehen ist, sich auch zu diesem Zwecke vor allem eine gröfsere Menge des erwähnten Oxydes und besser noch des darin vermuteten neuen Elementarbestandtheiles zu verschaffen. Statt dessen haben GERHARD KRÜSS und F. W. SCHMIDT² es vorgezogen, einen anderen Weg einzuschlagen, indem sie eine von den gewöhnlichen Verunreinigungen befreite Nickellösung fraktioniert fällten und das Atomgewicht des in jeder dieser Fraktionen enthaltenen Metalls bestimmten. Aus den sehr abweichenden Ergebnissen ziehen sie den Schluss, dafs das Nickel kein Element im jetzigen Sinne, sondern dafs es ein zusammengesetzter Körper sei.

Eine spätere, 1892 erschienene Arbeit von GERHARD KRÜSS und F. W. SCHMIDT³ behandelt die Fraktionierung des Nickels durch

¹ GERHARD KRÜSS u. F. W. SCHMIDT, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **22**, 11.

² GERHARD KRÜSS u. F. W. SCHMIDT, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **22**, 2026.

³ GERHARD KRÜSS u. F. W. SCHMIDT, *diese Zeitschr.* **2**, 235.

teilweise Überführung desselben in seine Tetrakarbonylverbindung. Der hierbei erhaltene flüchtige Teil wurde in zehn Fraktionen zerlegt und das Atomgewicht des in denselben enthaltenen Metalls bestimmt. Von den erhaltenen Werten betrug der niedrigste 57.50, der höchste 60.68; dagegen schwankte das Atomgewicht des im Rückstande verbliebenen, also nicht zur Verflüchtigung gelangten Metalles, welches aus seiner salzsauren, mit Cyankalium versetzten Lösung durch Bromwasser wiederum in fünf Fraktionen zerlegt worden war, zwischen 59.17 und 64.00; es erwies sich also wesentlich höher als das mittlere, zu 58.60 angenommene Atomgewicht des Nickels. Auf Grund dieses Ergebnisses halten GERHARD KRÜSS und F. W. SCHMIDT die bisher üblich gewesene Art der Atomgewichtsbestimmung unter Verwendung beliebiger, wechselnder Mengen gereinigten Materials für unzureichend und sind der Meinung, daß man dieses Material zunächst zu fraktionieren und für die Einzelfraktionen den Beweis der Einheitlichkeit zu erbringen habe, bevor man zur Atomgewichtsbestimmung selbst vorschreiten könne.

Auf Veranlassung von GERHARD KRÜSS und F. W. SCHMIDT hat ferner HUGO REMMLER¹ die Zerlegung des Kobalts angestrebt, indem er das braune hydratische Sesquioxyd desselben während eines Zeitraumes von drei Vierteljahren fünfundzwanzigmal hintereinander mit Ammoniak behandelte und darauf das Atomgewicht des in den erhaltenen Extrakten gelöst befindlichen Metalls bestimmte. Die erhaltenen Werte bewegten sich in den Grenzen von 58.29 bis 59.53, und hieraus folgerte HUGO REMMLER in gleicher Weise, wie es dort beim Nickel geschehen, daß auch das Kobalt ein zusammengesetzter Körper sei, wiewohl die aus den einzelnen Fraktionen gewonnenen Metalle sich qualitativ nicht voneinander unterschieden.

Bis jetzt sind Nickel und Kobalt als einfache Stoffe, und zwar als metallische Elemente von bestimmt und scharf ausgeprägtem Charakter, angesehen worden. Dem Ergebnis der vorgedachten Arbeiten nach sollen sie das nicht sein, und so wird man sich denn darüber schlüssig zu machen haben, ob man der neuen Ansicht beitreten oder bei der früheren beharren will. Ich für meinen Teil thue unbedingt das letztere. Wer, wie ich, eine lange Reihe von Jahren hindurch im Kobalt-Nickel-Hüttenbetriebe thätig gewesen ist und Hunderttausende von Kilogrammen dieser Metalle aus ihren

¹ HUGO REMMLER, *Inaug.-Diss.*, Erlangen 1891; vergl. auch *diese Zeitschr.* 2, 221.

Erzen gewonnen und in die verschiedensten Verbindungsformen übergeführt hat, wer aus eigener Erfahrung weiß, daß ihre Scheidung im grofsen, ihre Darstellung und die Darstellung vieler ihrer Verbindungen auf einer fortgesetzten, weitgehenden Fraktionierung beruht, der kann nicht an ihre Zusammengesetztheit glauben, schon weil sie ihm keinesfalls entgangen wäre. In ähnlichem Sinne hat sich auch FLEITMANN¹ in Iserlohn, eine anerkannte Autorität auf dem Gebiete der Kobalt-Nickel-Verarbeitung, ausgesprochen, wie denn ferner L. L. DE KONINCK² bereits 1889 seine zweifelnde Stimme gegen die von GERHARD KRÜSS und F. W. SCHMIDT vertretene Ansicht erhoben hat. Eine wirkliche materielle Zerlegung des Nickels in Komponenten von sinnlich wahrnehmbarer Verschiedenheit der Eigenschaften hat ja auch bis jetzt nicht stattgefunden, vielmehr handelt es sich im vorliegenden Falle nur um eine Schlussfolgerung, die sich auf eine grofse Anzahl einmalig durchgeführter, in ihrem Ergebnis untereinander abweichender Atomgewichtsbestimmungen stützt. Soweit aber die Abscheidung eines vermeintlich neuen, fremdartigen Körpers aus dem Nickel thatsächlich erfolgt ist, zeigt sich eine bedauerliche Unvollkommenheit hinsichtlich der Erforschung desselben. Das weifse Oxyd, von welchem käufliches Nickeloxyd nach Angabe etwa 2 % seines Gewichtes liefert, und dessen Darstellung sogar Gegenstand eines Patentes³ gewesen ist, hätte ohne besondere Mühe zu Hunderten von Grammen gewonnen, in die verschiedensten Verbindungen übergeführt und, da seine Lösung elektrolytisch zerlegbar, das ihm entsprechende Chlorid durch Wasserstoff reduzierbar war, zur Reindarstellung entsprechend grofser Mengen des mutmafslich neuen Elementes verwendet werden können. Es wäre dann möglich geworden, Eigenschaften und Verhalten des letzteren mit Sicherheit zu ermitteln und sich davon zu überzeugen, ob in ihm wirklich ein neuer Körper vorliege oder nicht.

Auch später ist dieser eigentlich nächstliegende und natürlichste Weg der Weiterforschung nicht betreten worden. Vielmehr hat die von mir mitgeteilte Beobachtung, daß nichtregulinisches Nickel stets alkalisch reagierende Bestandteile enthält, GERHARD KRÜSS und F. W. SCHMIDT veranlafst, das von CL. ZIMMERMANN auf sie übergegangene reinste Nickel fast ein Jahr hindurch mit zeitweilig erneuertem Wasser zu erhitzen und aus den erhaltenen Extrakten ein Sulfat

¹ FLEITMANN, *Chem.-Zt.* 1889, 757.

² L. L. DE KONINCK, *Revue universelle des mines* t. V, 3 série, p. 220.

³ GERHARD KRÜSS. D. R.-P. 48 547, *Chem.-Zt.* 1889, 1266.

darzustellen, welches sie zwar analysiert, dessen Eigenschaften sie aber ebensowenig beschrieben haben, wie die Eigenschaften des daraus gewonnenen Oxyds. Auch hier haben sie sich wieder darauf beschränkt, aus dem Ergebnis der Analysen beider Körper das Atomgewicht des darin enthaltenen metallischen Elementes zu berechnen, und zwar beliefen sich die erhaltenen Werte im ersten Falle auf 91.1, im zweiten auf 67.8. Ohne auf diese enorme Abweichung und ihre etwaige Ursache weiter einzugehen, kommen sie in raschem Sprunge zu dem Schlufs, dafs aus dem Nickelmetall beim Kochen desselben mit Wasser ein Bestandteil ausgezogen werde, dessen Atomgewicht beträchtlich höher als das für Nickel gewöhnlich angenommene sei. Welcher Art aber dieser Bestandteil ist, welche Beschaffenheit das daraus dargestellte Sulfat hatte, lassen sie gänzlich unerörtert.

Gewifs ist, gleichviel welche von den gefundenen Zahlen man als die richtigere ansehen will, die Höhe des gefundenen Atomgewichtes sehr befremdlich. Aber nicht minder befremdlich ist die Ausbeute an extrahierbarem Stoff, welche das Nickel bei seiner Auskochung mit Wasser geliefert hat. Unwillkürlich mufs man fragen, wie es mit der Reinheit jenes der Angabe nach für Atomgewichtsbestimmungen gereinigten Nickels bestellt gewesen sei, von dem „mehrere Gramme“ 0.3955 g zur Analyse verwendetem Sulfat geliefert haben, und unabweisbar drängt sich die Überzeugung auf, dafs hier ein Irrtum vorliegen müsse.

Läfst sich nun auch der Nachweis solchen Irrtums im vorstehend besprochenen Falle nicht direkt erbringen, so führt doch der Verfolg der weiteren von GERHARD KRÜSS und F. W. SCHMIDT angestellten Untersuchungen mit voller Bestimmtheit auf Fehlerquellen, aus denen sich die beobachteten Abweichungen im Ausfall der vorgenommenen Atomgewichtsbestimmungen in weitgehendem Mafse erklären lassen. Bei der Fraktionierung des Nickels durch Überführung desselben in Nickel-Tetrakarbonyl ist das mit dem Dampfe des letzteren beladene Kohlenoxydgas durch mehrere mit Königswasser gefüllte Absorptionsschlangen geleitet, dadurch von seinem Nickelgehalte befreit, das entstandene Nickelchlorid durch Verdampfen der überschüssigen Säure gewonnen und durch Reduktion mit Wasserstoff in Metall übergeführt worden. Es ist nun aber zu berücksichtigen, dafs Glas, und ganz besonders das weiche Glas der Absorptionsschlangen, durch Säure einen merklichen Angriff erleidet und dafs die hierbei gelösten fremden Stoffe, wie Kalium-, Natrium-, Calcium-

chlorid, Kieselsäure u. s. w., mit in das schliesslich erhaltene Nickelmetall übergegangen sind. Ihr Betrag kann schon um deshalb kein geringer gewesen sein, weil zur Füllung der Absorptionsschlangen ein verhältnismässig grosses Volumen Königswasser nötig war und dieses auch nicht ohne angreifende Wirkung auf das Material der Abdampfgefässe geblieben sein wird. Sicherlich ist es, davon habe ich mich durch zahlreiche Versuche überzeugt, ganz unmöglich, auf solche Weise reines Nickelmetall zu erhalten.

Wenn nun dieses Nickel trotzdem beim Auflösen in Salzsäure ein etwas zu grosses Wasserstoffvolumen geliefert hat, während doch eigentlich das Gegenteil zu erwarten gewesen wäre, so dürfte der Grund hiervon darin zu suchen sein, dass der Apparat vor Beginn der Operation mit Kohlensäuregas gefüllt und dieses später wieder durch Absorption mit Kalilauge entfernt worden war. Denn es ist äusserst schwer, ein luftfreies Kohlensäuregas darzustellen, und deshalb lässt sich annehmen, dass auch der zur Messung gebrachte Wasserstoff einen Luftgehalt besessen hat. Der hierdurch bedingte Fehler dürfte erheblich gröfser gewesen sein, als der durch die angenommene Occlusion verursachte.

Dass das aus der Königswasser-Lösung erhaltene Nickelmetall wirklich durch fremde Substanzen, namentlich durch bei Glühhitze flüchtige Chloride, wie Kalium- und Natriumchlorid, verunreinigt gewesen ist, ergibt sich aus der Beobachtung, dass bei der Überführung desselben in Oxyd und der erneuten Reduktion dieses Oxyds durch Wasserstoff keine übereinstimmenden Zahlen erhalten werden konnten. Es wurden weniger Gramme Metall bei der Reduktion des Oxydes erhalten, als zur Darstellung dieses Oxydes angewendet worden waren. Dabei brannte der aus dem Reduktionstiegel austretende Wasserstoff mit rotvioletter Flamme, und erst nachdem die Überführung von Metall in Oxyd und die Reduktion des letzteren im Wasserstoffstrom mehrmals wiederholt worden war, liess diese Flammenfärbung nach, und damit erreichte auch die anfängliche auffallende Gewichtsdivergenz ihr Ende. GERHARD KRÜSS und F. W. SCHMIDT sind nun auf Grund dieser Beobachtungen der Ansicht, dass in dem Nickelkarbonyl eine schwer entfernbare Beimengung enthalten sein müsse, und zwar die Verbindung eines Elementes, dessen Atomgewicht mehr als dasjenige des Nickels beträgt. Dagegen habe ich die Überzeugung, dass die bei den Reduktionsversuchen beobachtete Verminderung des Metallgewichtes, ebenso wie die befremdliche Färbung der Wasserstofflamme, auf die Verflüchtigung

von Chloriden zurückzuführen ist, die aus dem Material des Glases stammen. Allerdings spricht gegen eine derartige starke Verunreinigung jener Nickelmaterialien durch Glasbestandteile andererseits wieder der Umstand, daß KRÜSS und SCHMIDT schliesslich stets den so niedrigen Wert $Ni = 58.1$ bis 58.2 fanden, was nicht der Fall gewesen sein würde, wenn sich, wie anzunehmen, dem Nickel ausser flüchtigen Alkaliverbindungen auch Kieselsäure und andere feuerbeständige Bestandteile des Glases als Verunreinigungen beigegeben hätten.

GERHARD KRÜSS und F. W. SCHMIDT weisen endlich im Anschluß an ihre Wahrnehmungen bezüglich der anscheinenden Existenz eines in hoher Temperatur flüchtigen Bestandteiles des Nickels auf die Veröffentlichungen von P. SCHÜTZENBERGER¹ und W. SPRING² hin, denen zufolge sich bei der Reduktion von Nickelchlorid im Wasserstoffstrom ein Teil des Metalls mit dem entstehenden Salzsäuregas verflüchtigt. Diese Erscheinung ist mir und wohl auch anderen seit langem bekannt, und um sie zu erklären, braucht man nach meinem Dafürhalten weder die Bildung eines Nickelhydrochlorids noch den vorübergehenden Übergang des Metalls in eine Art von „allotropischem“ Gaszustand anzunehmen. Nickelchlorid verflüchtigt sich eben gleich anderen verdampfbaren Verbindungen in einem Gasstrom viel leichter, als beim Fehlen eines solchen, und hier ist es das sich bildende Chlorwasserstoffgas, welches seine teilweise Verflüchtigung herbeiführt, noch bevor der nachdrängende Wasserstoff so weit zum Überwiegen kommt, daß er seine reduzierende Wirkung darauf auszuüben vermag. Das ist auch die Ursache, weshalb man, wie ich³ das früher gezeigt habe, Nickel wie Kobalt größtenteils in Gestalt glänzenden Blechs erhält, sobald man sie durch Reduktion ihrer in der Sublimation begriffenen Chloride durch Wasserstoff darstellt.

Nach alledem kann ich nicht glauben, daß das Nickel einen bisher unbekannt gewesenen, nach Eigenschaften und Atomgewicht davon abweichenden Bestandteil enthält, vielmehr halte ich dasselbe, und ebenso das Kobalt, für einfach und betrachte beide nach wie vor als Elemente im heute gültigen Sinne.

¹ P. SCHÜTZENBERGER, *Compt. rend.* **113**, 15.

² W. SPRING, *diese Zeitschr.* **1**, 240.

³ CL. WINKLER, *Zeitschr. anal. Chem.* **6**, 18.

Die Frage nach der Höhe der Atomgewichte von Nickel und Kobalt hat nun, wenigstens nach meiner Meinung, die frühere Bedeutung behalten. Im Hinblick auf das Gesetz der Periodicität ist es, wie wiederholt hervorgehoben worden, nicht denkbar, daß die Atomgewichte dieser beiden Metalle gleiche Zahlengrößen darstellen, ja es ist sogar wahrscheinlich, daß zwischen ihnen eine größere Abweichung besteht, als anzunehmen man bisher geneigt war. Ich habe mich deshalb aufs neue der langwierigen und mühevollen Arbeit unterzogen, die Atomgewichte des Nickels und Kobalts zu bestimmen, und glaube nun zu einem der Wahrheit wirklich nahe kommenden Ergebnis gelangt zu sein. Hierbei hat sich Gelegenheit gefunden, wahrzunehmen, wie außerordentlich leicht sich gerade bei diesen Bestimmungen Irrtümer einschleichen, hauptsächlich, weil beim Arbeiten in Glas- oder Porzellengefäßen regelmässig Bestandteile dieser Gefäße in die genannten Metalle übergehen. So erhält man z. B., wenn man Nickel elektrolytisch auf einen Platinconus niederschlägt, es sodann durch Salpetersäure wieder in Lösung bringt, diese verdampft und das Nitrat durch behutsames Erhitzen in Nickeloxydul überführt, bei der Reduktion dieses Oxydes mit reinem Wasserstoff immer mehr Nickelmetall zurück, als ursprünglich angewendet worden war, sobald man beim Auflösen und Abdampfen nicht Platin-, sondern Glas- oder Porzellengefäße angewendet hatte. Je nach der Widerstandsfähigkeit dieser Gefäße gegen Salpetersäure ist der beobachtete Fehler ein verschieden großer, aber er ist immer vorhanden und verschwindet auch nicht, wenn man die Gefäße vorher tagelang mit Salpetersäure in der Wärme behandelt hatte. Ja es scheint, daß selbst die Sublimation der Chloride der gedachten Metalle keine Sicherheit gegen derartige Verunreinigung darbietet, und die nach dieser Richtung hin gemachten Erfahrungen müssen mich mit Mißtrauen gegen die meisten der bis jetzt vorliegenden Bestimmungen der Atomgewichte von Nickel und Kobalt, auch gegen die im Jahre 1867 von mir selbst durchgeführten, erfüllen. Gerade bei der von mir benutzten Methode würde aber schon eine geringe Unreinheit des Materials einen verhältnismässig großen Fehler im Gefolge haben, weil sie sich auf die Ausfällung einer dem Nickel, bezw. dem Kobalt, äquivalenten Menge Gold gründet, das Gold aber ein Metall von sehr hohem Atomgewicht ist.

Inmittelst ist nun in der elektrolytischen Abscheidung des Nickels und Kobalts aus deren ammoniakalischer Lösung ein sicherer Weg zur Darstellung dieser Metalle in reinem Zustande gefunden worden.

Die Richtigkeit der elektrolytischen Nickel- und Kobaltbestimmung ist über jeden Zweifel erhaben, aber meines Wissens hat sie, obwohl bereits seit zwanzig Jahren eingebürgert, bei der Bestimmung der Atomgewichte jener Metalle noch niemals Anwendung gefunden. Mit ihrer Hülfe mußten sich die durch Unreinheit des Materials bisher herbeigeführten Fehler unbedingt vermeiden lassen, und die Erlangung richtiger Atomgewichtszahlen konnte nicht ausbleiben, wenn es gelang, die elektrolytisch abgeschiedenen Metalle mit einem zweiten Element zur konstanten Verbindung zu vereinigen oder damit zum Austausch zu bringen, einem Elemente allerdings, dessen eigenes Atomgewicht genau feststehen und für welches man scharfe Bestimmungsmethoden besitzen mußte. Diesen Anforderungen vermochten insbesondere zwei Elemente zu entsprechen: das Silber ($\text{Ag} = 107.66$) und das Chlor ($\text{Cl} = 35.37$).

Die Grundlage der ersten von mir angewendeten Methode bildete die Umsetzung elektrolytisch gefällten Nickels oder Kobalts mit einer im Überschufs angewendeten neutralen Auflösung von schwefelsaurem Silber. Hierbei mußten, falls die Umsetzung eine vollkommene war, und die bisher angenommenen Atomgewichte sich als richtig erwiesen, durch je 58.60 Gewichtsteile (1 At.) Nickel oder Kobalt 215.32 Gewichtsteile (2 At.) Silber abgeschieden werden. Da schwefelsaures Silber sich durch wiederholte Umkrystallisation aus kochend gesättigter Lösung mit Leichtigkeit rein und absolut neutral herstellen läßt, metallisches Silber aber mit größter Genauigkeit zur Wägung gebracht werden kann, so waren voraussichtlich alle Fehlerquellen ausgeschlossen. Trotzdem mußte dieser Weg wieder verlassen werden, weil die angestrebte Umsetzung keine vollkommene war und namentlich beim Nickel viel zu wünschen übrig liefs. Wenn man dieses Metall galvanisch auf einen Platinconus niederschlug und diesen sodann in eine in einem Becherglase befindliche kalt gesättigte Auflösung von Silbersulfat einsenkte, so verlief die eintretende Silberabscheidung sehr langsam; erhitzte man andauernd auf ca. 90° , so erfuhr sie zwar merkliche Beschleunigung, und der Conus überzog sich mit weissen, glänzenden Silberkrystallen, aber diese umschlossen die darunter liegende Nickelschicht so dicht, daß die Umsetzung sich selbst nach dreiwöchentlicher Einwirkung nicht vollkommen vollzogen hatte. Verfuhr man in gleicher Weise mit elektrolytisch gefälltem Kobalt, so erfolgte die Silberabscheidung verhältnismässig rasch, ja, sie war anscheinend innerhalb weniger Stunden beendet, offenbar, weil das Silber sich in diesem Falle nicht

als dichter Überzug auf den Platinconus niederschlug, sondern in Gestalt eines krystallinischen Pulvers zu Boden fiel. Aber auffallenderweise haftete diesem Silber stets ein gewisser, wenn auch höchst geringfügiger Gehalt an Kobalt an, aller Wahrscheinlichkeit nach nicht als Metall, sondern als Oxydul, abgeschieden durch den Alkaligehalt des Glases, der also auch hier wieder seine störende Einwirkung geltend machte. Es muß das daraus geschlossen werden, daß bei der hinterherigen Auflösung des Silbers in Salpetersäure, Ausfällung desselben als Chlorsilber und Verdampfen des Filtrats zur Trockene eine kleine Menge grünlich gefärbten Chlorids erhalten wurde, in welchem außer Kobalt auch noch Eisen, Aluminium und Calcium nachgewiesen werden konnten, Bestandteile, die in dem ursprünglich verwendeten, aus reinstem Purpureochlorid dargestellten und überdies elektrolytisch abgeschiedenen Kobalt mit Sicherheit nicht vorhanden gewesen waren. Jedenfalls hätte man das Mitfallen von Kobalt verhindern können, wenn man sich an Stelle eines Becherglases eines Platingefäßes bedient hätte, aber bei der geringen Löslichkeit des schwefelsauren Silbers hätte dieses sehr geräumig sein müssen, und da die Methode wohl auf Kobalt, nicht aber auf Nickel anwendbar erschien, so wurde auf dessen Anschaffung verzichtet.

Die zweite Methode, deren ich mich zur Atomgewichtsbestimmung bediente, bestand in der Überführung elektrolytisch gefällten Nickels und Kobalts in neutrales Chlorid und der Bestimmung des Chlorgehaltes desselben in Gestalt von Chlorsilber. Es war das also der nämliche Weg, den schon ROTHOFF¹, sowie später DUMAS² eingeschlagen hatten, und er führte denn auch zu übereinstimmenden, vertrauenswürdigen Ergebnissen, allerdings nur, wenn man die Anwendung von Glas- und Porzellan-gefäßen thunlichst vermied und, soweit erforderlich, mit Platingefäßen arbeitete.

Die zur Atomgewichtsbestimmung dienenden Metalle waren in bekannter Weise auf das sorgfältigste gereinigt und sodann zunächst elektrolytisch auf die Innenwandung einer Platinschale niedergeschlagen worden. In dieser führte man sie sodann in neutrale Sulfate über und setzte deren wässriger Lösung auf je 0.1 g Metall 6 g reinstes schwefelsaures Ammonium³ und 25 ccm Ammoniak von 0.96 spez. Gew.

¹ ROTHOFF, *Pogg. Ann.* 8, 185. — ² DUMAS, *Ann. Chim. Phys.* 55, 148.

³ Käufliches Ammonium sulfuricum „purissimum“ erwies sich als merklich eisen- und bleihaltig. Es wird hohe Zeit, daß der Unfug, welcher gegenwärtig mit der Bezeichnung „purissimum“ getrieben wird, ein Ende nimmt!

zu. Die so erhaltenen Flüssigkeiten dienten zur elektrolytischen Ausfällung des Nickels, bezw. Kobalts nicht auf den seines geringeren Gewichtes und seiner bequemen Handhabung halber sonst viel zweckmäßigeren Platinconus, sondern auf gewogene Platinschalen, zu deren Anwendung man aus dem vorerwähnten Grunde gezwungen war und in welchen dann auch die weiteren Operationen des AuflöSENS und Abdampfens vorgenommen wurden. Die Notwendigkeit, verhältnismäßig geräumige Platinschalen im Gewichte von 40 bis 80 g anzuwenden, hat allerdings die Schärfe und Übereinstimmung der Wägungen etwas, die Richtigkeit des Durchschnittsergebnisses aber wohl kaum wesentlich beeinträchtigt.

Da die Elektrolyse von Nickel- und namentlich diejenige von Kobaltlösungen nur dann einen blanken, tadellosen Metallüberzug liefert, wenn die Flüssigkeit genügend verdünnt ist, so machte sich in der Regel zweimalige Schalenfüllung nötig. Nach Beendigung der Fällung wurde die Platinschale erst sehr sorgfältig mit Wasser gewaschen, hierauf mit Alkohol, dann mit Äther abgespült, im Luftbade bei 50° getrocknet und schliesslich gewogen.

Die nächste Operation bestand in der Umwandlung des elektrolytisch gefällten Metalls in neutrales Chlorid durch Auflösen desselben in verdünnter Chlorwasserstoffsäure, wobei man sich an Stelle des üblichen Uhrglases einer größeren Platinschale als Bedeckung bediente. Die Auflösung erfolgte beim Kobalt ziemlich leicht, beim Nickel ungleich schwieriger; man gönnte ihr mehrere Stunden Zeit und unterstützte sie zuletzt durch gelindes Erwärmen. Nach ihrer Beendigung wurde der Schaleninhalt auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft. Um das erhaltene Chlorid zu entwässern und es vom letzten Rest anhaftender Salzsäure zu befreien, wurde die Platinschale nun in ein Luftbad gebracht und darin erst längere Zeit auf 100°, dann, unter allmählicher Steigerung der Temperatur von 10 zu 10°, mehrere Stunden lang auf 150° erhitzt. So erhielt man die reinen, wasserfreien Chloride, das des Nickels von gelber, das des Kobalts von blauer Farbe, ersteres sich ohne merkliche, letzteres sich unter deutlicher Erwärmung im Wasser lösend. Die erhaltenen Lösungen zeigten äusserst schwache saure Reaktion, wie solche den Salzen der Schwermetalle ja meist zuzukommen pflegt, und zwar war dieselbe nicht merkbarer, als die der Lösungen der sublimierten Chloride, so dass man der Abwesenheit freier Säure vollkommen sicher sein konnte. Die Lösung des Nickelchlorids war vollkommen klar, dagegen zeigte diejenige des Kobaltchlorids stets eine gewisse,

aber so schwache Trübung, daß sie, wie man zu sagen pflegt, nicht „blank“ erschien. Es hatte sich bei der Entwässerung im Luftbade etwas basisches Salz gebildet, dessen Menge zwar eine höchst geringfügige, immerhin aber genügend erhebliche war, um die Atomgewichtsbestimmung fehlerhaft zu machen. Deshalb wurde die Lösung vor der Ermittlung ihres Chlorgehaltes filtriert und der auf dem Filter verbliebene, unlöslich gewordene Anteil Kobalt unter Anwendung eines kleinen Platinconus elektrolytisch zurückbestimmt. Sein Betrag schwankte in den verschiedenen Fällen zwischen 0.82 und 1.04 % und betrug im Durchschnitt 0.95 % der ursprünglich angewendeten Kobaltmenge.

Zuletzt galt es, den Chlorgehalt der so erhaltenen, neutralen, eine genau bekannte Menge Metall enthaltenden Lösungen von Nickel-, bzw. Kobaltchlorid zu ermitteln. Dies geschah bei der einen Versuchsreihe auf gewichtsanalytischem, bei der anderen auf maßanalytischem Wege.

A. Bestimmung des Chlorgehaltes der Chloride von Nickel und Kobalt auf gewichtsanalytischem Wege. Die Lösung des Chlorids wurde in der Kälte mit einer solchen von reinstem salpetersauren Silber in vorausberechneter, etwas mehr als ausreichender Menge versetzt, gleichzeitig stark mit Salpetersäure angesäuert, längere Zeit unter Umrühren erwärmt und die Flüssigkeit nach vollkommenem Absetzen des Niederschlags durch ein Filter abgossen. Das im Becherglase verbliebene Chlorsilber behandelte man hierauf mehrmals mit salpetersäurehaltigem Wasser in der Wärme, wusch es durch Dekantation mit reinem Wasser vollkommen aus und brachte es schließlichs aufs Filter. Alle diese Operationen wurden unter Ausschluss des Tageslichtes vorgenommen. Nach dem Trocknen des Niederschlags wurde das Filter nach den bekannten Regeln eingeäschert, die Asche im gewogenen Porzellantiegel erst mit einem Tropfen Salpetersäure erwärmt, dann mit einem Tropfen Salzsäure zur Trockene gebracht, die Hauptmenge des Chlorsilbers zugegeben und dieses dann sehr behutsam bis zum beginnenden Schmelzen erhitzt, worauf man sein Gewicht bestimmte und die Filterasche in Abzug brachte.

B. Bestimmung des Chlorgehaltes der Chloride von Nickel und Kobalt auf maßanalytischem Wege. Man versetzte die wässrige Lösung der neutralen Chloride in der Platinschale mit reinem kohlsauren Kalium in berechneter, schwach überschüssiger Menge, verdampfte auf dem Wasserbade zur Trockene,

erhitzte den Rückstand längere Zeit im Luftbade, zuletzt bis auf 150°, und steigerte sodann die Temperatur über der sehr verkleinerten Flamme eines MASTESchen Brenners bis zum Schwarzwerden der Masse, welches noch weit unter Glühhitze erfolgte und den Übergang der kohlensauren Salze des Nickels und Kobalts in deren wasserfreie Oxyde bezeichnete. Das entstandene Chlorkalium wurde in Wasser aufgenommen und die Lösung filtriert, worauf man die auf dem Filter verbliebenen Metalloxyde mit einer verdünnten Auflösung von kohlensaurem Kalium auswusch, weil sie bei Anwendung von reinem Wasser trübe durchs Filter zu gehen pflegten. Sie waren gänzlich frei von Chlor, und es befand sich dieses seiner ganzen Menge nach im Filtrat, welches nun in der Kälte mit Salpetersäure angesäuert und nach der VOLHARDSchen Methode titriert wurde. Hierbei bediente man sich einer Maßflüssigkeit, die durch Auflösen einer gewogenen Menge absolut reinen, regulinischen Silbers in Salpetersäure und Verdünnen auf 1 l hergestellt worden war. Diese wurde ebenfalls in vorausberechneter Menge zugesetzt und dabei ein geringer Überschufs angewendet, den man schliesslich nach Zusatz von Eisenalaun mit einer Lösung von sulfocyansaurem Ammonium zurückmafs, deren Wirkungswert unter Anwendung der vorerwähnten Silberlösung durch eine Reihe von Titrationen auf das sorgfältigste ermittelt worden war. Alle Messungen wurden unter Anwendung von in $\frac{1}{10}$ ccm geteilten Schwimmbüretten vorgenommen, und vor jeder Ablesung gönnte man der Flüssigkeit zwei Minuten Zeit zum Zusammenfließen. Dafs sämtliche Mefsgefäfsse vorher auf Richtigkeit und Übereinstimmung geprüft worden waren und man stets bei mittlerer Temperatur, wie auch sonst unter möglichst gleichen Verhältnissen arbeitete, braucht wohl nicht besonders hervorgehoben zu werden. Immerhin können die auf mafsanalytischem Wege erhaltenen Zahlen nicht die gleiche Anwartschaft auf Genauigkeit erheben, wie die durch Wägung des Chlorsilbers ermittelten. Deshalb erschien es auch ausreichend, bei ihrer Feststellung die geringe Menge Kobalt, die sich bei der Entwässerung des Kobaltchlorides als basisches Salz oder wahrscheinlicher wohl als Hydroxydul abscheidet, statt sie jedesmal elektrolytisch zu bestimmen, durchweg mit rund 1.0% in Ansatz und Abzug zu bringen. Daher kommt es, dafs bei den unten aufgeführten diesbezüglichen Daten das Gewicht des angewendeten Kobaltmetalles, statt wie sonst zu vier, zu sechs Dezimalen angegeben ist.

Die in der vorbeschriebenen Weise durchgeführten Atomgewichtsbestimmungen haben folgende Werte ergeben:

1. Atomgewicht des Nickels.

A. Gewichtsanalytische Bestimmung.

Nickel.	Chlorsilber.	Atomgewicht.
0.3011 g	1.4621 g	58.9102
0.2242 "	1.0881 "	58.9418
0.5166 "	2.5108 "	58.8571
0.4879 "	2.3679 "	58.9419
0.3827 "	1.8577 "	58.9304
0.3603 "	1.7517 "	58.8334

Mittel: Ni = 58.9033.

B. Mafsanalytische Bestimmung.

Nickel.	Silber.	Atomgewicht.
0.1812 g	0.6621260 g	58.9253
0.1662 "	0.6079206 "	58.8665
0.2129 "	0.7775252 "	58.9584
0.2232 "	0.8162108 "	58.8811
0.5082 "	1.8556645 "	58.9684
0.1453 "	0.5315040 "	58.8631

Mittel: Ni = 58.9104.

2. Atomgewicht des Kobalts.

A. Gewichtsanalytische Bestimmung.

Kobalt.	Chlorsilber.	Atomgewicht.
0.3458 g	1.6596 g	59.6044
0.3776 "	1.8105 "	59.6609
0.4493 "	2.1521 "	59.7215
0.4488 "	2.1520 "	59.6577
0.2856 "	1.3683 "	59.7081
0.2648 "	1.2678 "	59.7480

Mittel: Co = 59.6834.

B. Mafsanalytische Bestimmung.

Kobalt.	Silber.	Atomgewicht.
0.177804 g	0.6418284 g	59.6495
0.263538 "	0.9514642 "	59.6396
0.245124 "	0.8855780 "	59.5996
0.190476 "	0.6866321 "	59.7311
0.266706 "	0.9629146 "	59.6388
0.263538 "	0.9503558 "	59.7092

Mittel: Co = 59.6613.

Hiernach würde in abgerundeten Zahlen das

Atomgewicht des Nickels = 58.90

Atomgewicht des Kobalts = 59.67

zu setzen sein.

Wenn die vorstehenden Zahlen nicht die hohe Übereinstimmung zeigen, die man sonst von Atomgewichtsbestimmungen erwartet und fordert, so ist die Ursache hiervon wohl hauptsächlich in dem bereits erwähnten Umstande zu suchen, daß die Wägung der elektrolytisch abgeschiedenen Metalle in verhältnismäßig großen und schweren Platinschalen erfolgen mußte, wodurch ihre Genauigkeit etwas beeinträchtigt wurde. Im Durchschnitt dürfen die erhaltenen Werte aber als richtig angesehen werden, und so wäre denn festgestellt, daß zwischen den Atomgewichten von Nickel und Kobalt wirklich eine nicht unerhebliche Abweichung besteht.

*Freiberg (Sachsen), Laboratorium der Königl. Bergakademie,
den 27. März 1893.*

Bei der Redaktion eingegangen am 28. März 1893.

Über die Terbinerde.

Von

KARL HOFMANN und GERHARD KRÜSS.

Mit 3 Figuren im Text.

Aus der von GADOLIN entdeckten, ursprünglichen Yttererde war im Jahre 1819 durch BERZELIUS Cersesquioxyd und zwanzig Jahre später durch MOSANDER das Lanthanoxyd abgeschieden worden, als MOSANDER zeigte, daß das nach Entfernung der genannten Erden hinterbleibende Ytteroxyd aus drei neuen Erden bestehe.¹ Das eine Oxyd war gelb gefärbt, MOSANDER nannte es Erbinerde; über das weitere Schicksal dieses Körpers berichtete G. KRÜSS vor kurzem.² Die beiden anderen Oxyde der MOSANDERSchen Yttererde waren farblos. Das stärker basische Oxyd wurde weiterhin als eigentliche Yttererde bezeichnet, während MOSANDER die schwächer basische Erde „Terbinerde“ nannte.

Die benutzte Trennungsmethode bestand in fraktionierter Fällung mit Ammoniak, wodurch zuerst Erbinerde, dann Terbinerde und zuletzt Yttererde niedergeschlagen wurde. Zur weiteren Trennung der beiden letzteren voneinander wurden die Oxalate fraktioniert in verdünnter Salzsäure gelöst, wobei sich Terbiumoxalat als am schwersten löslich erweist. Die krystallisierten Salze des so dargestellten Terbiums zeigten eine rötliche Farbe, die Nitratlösung war blaßrot. Ferner sollte nach MOSANDER das Terbinoxyd im reinen Zustande wie die Yttererde farblos sein; thatsächlich jedoch war das von ihm erhaltene Produkt stets gelb gefärbt.

Versuche, welche dann im Jahre 1860 von N. J. BERLIN angestellt wurden, machten die Existenz der Terbinerde wieder zweifelhaft. Indem BERLIN die Versuche von MOSANDER in größerem Maßstabe wiederholte, gelang es ihm angeblich, die nach dem Verfahren von MOSANDER dargestellte Terbinerde in Erbinerde und Yttererde zu zerlegen.

O. POPP ging 1864 noch weiter, indem er die Existenz sowohl der Terbinerde, als auch diejenige der Erbinerde in Abrede stellte und

¹ *Journ. pr. Chem.* **30**, 288. — ² *Diese Zeitschr.* **3**, 353—369.

behauptete, daß alles, was bis dahin für diese Erden angesehen wurde, aus unreiner, mit Cer- und Didymverbindungen gemischter Yttererde bestanden habe.¹ Nach POPP sollten die Yttriums Salze eine lichtrosenrote Farbe besitzen und im Absorptionsspektrum fünf Streifen zeigen.

DELAFONTAINE hingegen hielt infolge einer erneuten Untersuchung des Gadolinites von Ytterby im Jahre 1865 die Existenz der drei Erden aufrecht.² Zur Abscheidung seiner Erbinerde benützte er die Schwerlöslichkeit des entsprechenden Kalium-Erddoppelsulfates in einer gesättigten Kaliumsulfatlösung; die Trennung des Terbins von der Yttria wurde nach MOSANDERS Verfahren ausgeführt. Das Terbiumoxyd beschreibt DELAFONTAINE als gelbes Pulver, das durch Glühen im Wasserstoffstrome milchweiß wird, doch ist die gebildete Wassermenge kaum bestimmbar. Die Terbinsalze DELAFONTAINES sind im gelösten und im festen Zustande amethystrot gefärbt, und zwar in höherem Grade, als die Erbiumsalze. Besonders schön rot war die Lösung des Terbiumnitrates, deren Absorptionsspektrum aus zwei Streifen, einem in Grün und einem anderen in Gelb, bestand. Diese beiden Streifen fallen zwar ihrer Lage nach mit zweien der schon damals für das Didym als charakteristisch angesehenen Banden zusammen, sollten sich aber nach DELAFONTAINE dadurch von den letzteren unterscheiden, daß sie bei gleicher Konzentration der untersuchten Lösungen weniger breit waren. Nach unserer jetzigen Kenntnis der absorptionsspektralanalytischen Erscheinungen sind derartige Unterschiede jedoch kein Merkmal dafür, daß zwei verschiedene, Absorptionsspektren erzeugende Körper vorliegen. Die Lösung eines Gemenges von Didymoxyd und einer farblosen Erde, wie der Yttria, muß notwendig schmalere Streifen geben, als eine Lösung von gleicher Konzentration, welche nur Didym enthält. Den Beweis für die Reinheit und Homogenität seines Terbins glaubte DELAFONTAINE ferner dadurch geliefert zu haben, daß es ihm nicht gelang, durch dreimalige fraktionierte Krystallisation des Sulfates Produkte von verschiedener Zusammensetzung zu erhalten.

In einer von BAHR und BUNSEN im Jahre 1866 veröffentlichten Arbeit über die Gadoliniterden kommen diese Forscher übereinstimmend mit BERLIN zu dem Schlusse, daß die Terbinerde nicht existiere, und daß die nach DELAFONTAINES Verfahren dargestellte Terbinerde nur ein Gemenge von Yttererde und Erbinerde mit Spuren von Cerit-

¹ *Ann. Chem. Pharm.* **131**, 179.

² *Ann. Chem. Pharm.* **134**, 99, ferner *Journ. pr. Chem.* **94**, 297, und *Ann. Chem. Pharm.* **135**, 188.

oxyden sei, daß aber neben der Yttererde die von POPP angezweifelte Erbinerde in dem Gadolinit angenommen werden dürfe.¹ Nichtsdestoweniger hielt DELAFONTAINE in einer durch die Arbeit von BAHR und BUNSEN hervorgerufenen Abhandlung die Existenz der drei Erden aufrecht. Zwar bestätigte er die Angaben, welche von BAHR und BUNSEN über die Erbinerde gemacht wurden, hielt aber diese Erde für die reine Terbinerde MOSANDERS und behauptete, BAHR und BUNSEN hätten die wahre Erbinerde zugleich mit den Ceritoxiden entfernt. Sie fällten nämlich zur Trennung der Ceritoxide von den Erden der Yttriagruppe erstere als Kaliumsulfatdoppelsalze aus, und nach DELAFONTAINE sollte das wahre Erbiumsulfat in einer gesättigten Kaliumsulfatlösung schwer löslich sein.

Nach diesem Autor existieren demnach entgegen den Ansichten von BERLIN, POPP, BAHR und BUNSEN drei verschiedene Erden: die Yttererde, ferner die von MOSANDER entdeckte, aber erst von BAHR und BUNSEN im reinen Zustande erhaltene Terbinerde (die Erbinerde dieser Forscher) und die Erbinerde. Dabei muß bemerkt werden, daß diese Zurechtlegung DELAFONTAINES ungenügend ist in betreff seiner über das Terbin gemachten Angaben. Nach diesen wären für die Terbinerde, wie schon erwähnt, im Absorptionsspektrum zwei Streifen charakteristisch; dieselben gehören indessen nach obigem dem Didym an. Die Erbinerde BUNSENS besitzt aber diese Streifen² nicht, somit können beide Körper nicht als identisch angesehen werden.

Einem Vorschlage MARIGNACS folgend, gab DELAFONTAINE später seiner Erbinerde den Namen Terbinerde und liefs der Erbinerde BUNSENS diese Benennung. Von da an gewann die Frage nach der Existenz einer Terbinerde eine festere Gestalt, um so mehr, als DELAFONTAINE bald darauf größere Mengen von Terbin aus dem Samarskit³ von NORDCAROLINA abschied. Das Verfahren bestand darin, daß die salpetersaure Lösung der Erden mit einer gesättigten Kaliumsulfatlösung versetzt wurde, wodurch wesentlich die Terbinerde zugleich mit den Ceritoxiden als schwefelsaures Kaliumdoppelsalz gefällt wurde. Durch eine erneute Fällung wurde die erstere von den letzteren getrennt, nochmals durch Natriumsulfat gefällt, wobei die geringen Mengen von Erbinerde, die noch beigemischt sein konnten,

¹ *Ann. Chem. Pharm.* **137**, 1.

² Dies erklärt sich daraus, daß BAHR und BUNSEN durch die Fällungen mit Kaliumsulfat das Didym, dem unzweifelhaft diese Streifen zugehören, entfernt hatten.

³ *Ann. Chim. Phys.* [5], **14**, 238.

in Lösung blieben. Sodann wurde die stark salpetersaure Lösung der Terbinerde fraktioniert mit Oxalsäure gefällt und so von der Yttria, deren Oxalat sich in Salpetersäure leicht löst, getrennt. Endlich wurde die Erde in Ameisensäure gelöst und eingeeengt; hierbei schied sich das verhältnismässig schwer lösliche Terbiumformiat als weisser, amorpher, pulveriger Niederschlag ab. Nach Wiederholung des letzterwähnten Verfahrens glaubte DELAFONTAINE reine Terbinerde erhalten zu haben, da sowohl Yttrium-, als auch Erbiumformiat erst aus sirupdicker Lösung krystallisieren. Dieses Resultat wurde bald darauf von MARIGNAC bestätigt.¹

MARIGNAC zerlegte aus Gadolinit gewonnene Yttererden mittelst partieller Zersetzung der Nitrate durch Hitze in 17 Anteile² von Y⁸ bis E⁸, von denen Y⁸ reine Yttererde, E⁸ Erbinerde war, während die mittleren Fraktionen eine um so dunkler gefärbte Erde enthielten, je mehr sie von den Endgliedern abstanden. Durch teilweises Füllen der salpetersauren Lösung mit Oxalsäure wurde aus den am stärksten gefärbten Anteilen die Yttererde entfernt und schliesslich reine Terbinerde durch wiederholte Abscheidung als Formiat gewonnen. Die so erhaltene Erde ist übereinstimmend mit den Angaben DELAFONTAINES dunkel orangegelb gefärbt, wenn sie durch Verglühen des Oxalates dargestellt wird. Im Wasserstoffstrome geglüht, wird sie weiss und soll nun die ursprüngliche gelbe Färbung an der Luft nicht wieder annehmen. Das Hydrat und das Oxyd lösen sich in verdünnten Säuren zu farblosen Salzen, die süß und zugleich herbe schmecken, und es sollen nach MARIGNAC den reinen Terbinalsalzen im sichtbaren Teil des Spektrums keine Absorptionsstreifen entsprechen. Das Atomgewicht des Terbiums fand DELAFONTAINE zu 145, MARIGNAC zu 148.5, wenn dem Oxyd die Formel Tr_2O_3 zukommt; auch erhielt MARIGNAC gelbe Erden mit $R^{\text{III}}=151.5$.

CLEVES Versuche, die Terbinerde aus dem Gadolinit zu isolieren, blieben längere Zeit hindurch erfolglos.³ In neuester Zeit erkennt jedoch auch P. CLEVE die Existenz dieser Erde an,⁴ indem er sagt: „Es ist mir gelungen, einige Gramme dieser seltenen Erde zu erhalten, doch war es mir nicht möglich, dieselbe von der Yttria zu trennen, deren Anwesenheit die Spektralanalyse anzeigte. Doch

¹ *Ann. Chim. Phys.* [5], 14, 247.

² Dieselben wurden bezeichnet: Y⁸ Y⁷ Y⁶ Y⁵ Y⁴ Y³ Y² Y¹ YE E¹ E² E³ E⁴ E⁵ E⁶ E⁷ E⁸. — Y⁸ enthielt die stärksten, E⁸ die schwächsten Basen.

³ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 1873, 1467 und *Bihang Sr. Aks. Handl.* 1. No. 8.

⁴ *Bull. soc. chim.* [2], 31, 197.

zeigt das Terbin charakteristische Spektrallinien. Es kann kein Zweifel bestehen bezüglich der Terbinerde.“ Was das Emissionsspektrum anlangt, so sei bemerkt, daß durch dasselbe die elementare Existenz des Terbiums um nichts sicherer festgestellt sein dürfte, als die des Philippium, welches eine Linie $\lambda = 495.66$ mit ausnehmender Schärfe zeigt, aber nichtsdestoweniger von ROSCOE mit größter Wahrscheinlichkeit als zusammengesetzt erwiesen wurde. Zudem ist die CLEVESche Notiz über das Terbium sehr kurz, wenn man den großen Aufwand von Zeit und Mühe in Betracht zieht, welche CLEVE der Auffindung dieser Erde wohl geopfert hat.

LECOQ DE BOISBAUDRAN hat in neuester Zeit ebenfalls die Terbinerde zu isolieren versucht, wozu er anfangs die fraktionierte Fällung mit verdünntem Ammoniak anwandte; später aber benützte er die Schwerlöslichkeit des Terbiumkaliumdoppelsulfates in gesättigter Kaliumsulfatlösung zur Trennung derselben von den anderen Erden; er erhielt so eine Reihe von Fraktionen. Die Oxyde der ersten Fraktionen waren dunkelgelb, die der späteren Fällungen allmählich heller gefärbt, und zwar um so heller, je mehr das Atomgewicht abnahm.¹ Das Element der dunkelsten Terbinerde besaß für ein R^{III} ein Atomgewicht von 163.1, das der hellsten 161.4. Eine erneute Bestimmung ergab jedoch die Zahl 159.48 statt 163.1.² Die Farbe der Erde war etwas veränderlich, je nach der Art des Verglühens; durch Reduktion im Wasserstoffstrome erfolgte eine Gewichtsabnahme von ca. 0.71%. Das Absorptionsspektrum verriet noch die Anwesenheit von Holmium, sowie zu vernachlässigende Spuren von Erbium und Samarium. LECOQ hatte für die Reinheit und Homogenität seiner Erde besonders den Prüfstein, daß dieselbe eben die gelbe Farbe, welche den Erden, die in der Basicität zwischen Erbin und Yttria liegen, eigen ist, in hohem Grade besaß.

Die Bildung solcher gelb gefärbter Erden, welche als Mittelprodukte zwischen Erbin-, bzw. Holminerde und der Yttererde bei Verarbeitung gemischter Yttererden stets erhalten werden, ist eine eigentümliche Erscheinung; sie führte stets wieder zu der Annahme einer Terbinerde, auch wenn die Existenz derselben zeitweilig verneint wurde. So sind denn auch in ausführlicheren Lehrbüchern der anorganischen Chemie Kapitel über Terbinerde aufgenommen worden, und es hat nach obigem in der That den Anschein, als ob hier eine gelb gefärbte Erde mit einem zwischen ca. 150 und 160 befindlichen

¹ *Compt. rend.* 102, 395. — ² *Compt. rend.* 111, 474.

R^{III}-Werte vorliegt. LECOQ DE ROISBAUDREN fand zuletzt $\text{Tr} = 159.5$. Hiernach müßte das Terbium ein Element mit einem Verbindungsgewicht von ungefähr 50 sein.

Gegen die Existenz eines derartigen Grundstoffes erheben sich vom Standpunkte des periodischen Systems aus ernste Bedenken. Nach den allgemeinen Eigenschaften der Terbinerde wird der unbefangene Beobachter das Terbium in die dritte oder vierte Gruppe einreihen. Doch ist ein Homologes der Skandinerde mit dem Atomgewicht ca. 150 nicht zulässig, solange nicht die mittleren Reihen des periodischen Systems vermehrt werden. Ähnliches gilt, wenn man das Terbium als Homologes von Titan und Zirkon auffassen will. Ebensowenig läßt sich das Terbium mit Selen und Tellur zusammenstellen.

Existiert also wirklich ein Terbium mit dem ungefähren Äquivalente 50, so müssen die mittleren Reihen des periodischen Systems vermehrt werden. Es bietet daher die Bearbeitung der Frage nach der Existenz eines Elementes mit dem Atomgewichte und den Eigenschaften eines Terbiums, $\text{Tr} = 150-160$, besonderes theoretisches Interesse dar.

Experimenteller Teil.

Zur vorliegenden Untersuchung wurde zunächst ein Material verwendet, welches aus Gadoliniten stammte. Die allgemeine Verarbeitung desselben ist schon an anderer Stelle¹ gegeben. Die schwächsten basischen Anteile dienten zu der bereits veröffentlichten Arbeit über die Erbinerde.² Wie dort erwähnt, wurde das Material durch partielle Zersetzung der Nitrats auf drei Hauptteile verarbeitet, welche als Ytterbin-, Erbin- und Yttriamaterial bezeichnet wurden. Diese drei Teile wurden sodann durch Fällen mit Anilin in weingeistiger Lösung in eine große Anzahl von Fraktionen zerlegt, welche nachstehend so geordnet sind, daß die Basicität im Sinne der Nummerierung wächst. Es sei hier darauf hingewiesen, daß ebenso wie bei früheren Untersuchungen, so auch bei dieser Arbeit die zu den Äquivalentbestimmungen benutzten Präparate direkt vor Ausführung der Analyse nochmals sorgfältigst gereinigt wurden. Alles Nähere in Bezug auf Reinigung der Erden vor der Äquivalentbestimmung siehe „Diese Zeitschr. 3, 48 und 49“.

¹ Lieb. Ann. 265, 10—12. — ² Diese Zeitschr. 3, 353—369.

Ytterbinmaterial.

Fällungen:	1	2	4	7	8	Rest
	174.1	173.5	173	173.4	174.6	172.5.

Erbinmaterial.

Fällungen:	1	3	4	5	7	9	10
	171	170.8	168.9	164.1	160.2	149.5	129.5.

Yttriamaterial.

Fällungen:	1	3	4	6	7	8	11	Rest
	148.0	139.8	140.5	142.3	135.8	125.7	115.4	93.9.

Drückt man, um diese Zahlenreihen graphisch darzustellen, die Atomgewichte durch Ordinaten, die Stärke der Basicität durch Abscissen aus, so läßt sich durch Zusammenziehung der drei Reihen folgende Kurve erhalten:

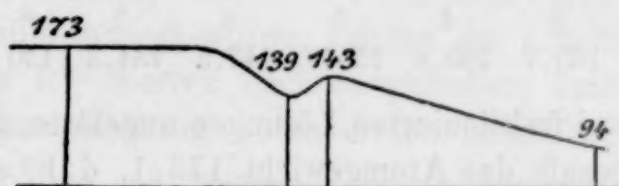


Fig. 1.

Zur Untersuchung über die Terbinerde erwies sich nun das Yttriamaterial sehr geeignet, da die schwächer basischen Oxyde desselben tief gelb gefärbt waren und in Lösung fast nur die X-Linien zeigten. Da jedoch die Quantität dieser Erden für die voraussichtlich langwierige Untersuchung zu gering erschien, wurde noch ein zweites Material herangezogen, welches wie das vorige aus Gadolinit stammte und der bisherigen Verarbeitung gemäß die stärker basischen Yttererden, Terbin und Yttria, in größerer Menge enthielt.

Durch partielle Zersetzung der Nitate in der Hitze wurde dieses Material in der Weise zerlegt, daß der beim Auflösen der Schmelze im Wasser ungelöst bleibende Teil abfiltriert und das Filtrat nach dem Einengen abermals durch Erhitzen teilweise zersetzt wurde. So erhielt man die nachstehende Reihe, in der die Basicität der Erden von links nach rechts zunimmt.

1	2	5	9	11	12	14	16	18	22
148.5	139.3	132.1	118.2	121.1	127.1	114.6	114.1	112	112.8

oder graphisch dargestellt:

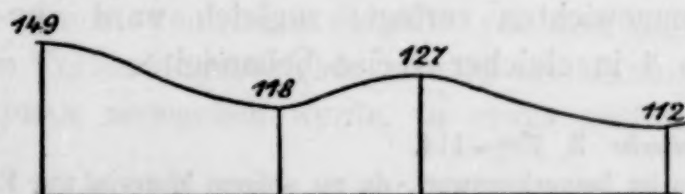


Fig. 2.

Die spektralanalytische Untersuchung zeigte, daß das bei 127 liegende Maximum vornehmlich die Holmium-(X-)linien enthielt; zugleich waren diese Oxyde tief gelb gefärbt, so daß in denselben ebenfalls ein zur Verarbeitung auf Terbinerde brauchbares Material vorlag.

Diese beiden terbin- und holminreichen Erden (Figg. 1 und 2) wurden nun unter Berücksichtigung der Absorptionsspektren der einzelnen Fraktionen sowie der Atomgewichtswerte, welche sich nach Analyse der Erden ergeben hatten, vereinigt und durch fraktionierende Behandlung mit HCl-Anilin¹ schließlich in eine Reihe von Fraktionen zerlegt, welche, im Sinne steigender Basicität geordnet, für ein R^{III} nach den Äquivalentbestimmungen folgende Atomgewichte ergaben:

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
173	166.9	163.7	160.8	155.9	147.5	134.3	130	125	117.

Der nach zwei fraktionierten Lösungen ungelöste, also schwächste Teil aus No. 1 besaß das Atomgewicht 173.1, d. h. eine nur innerhalb der Fehlergrenzen abweichende Zahl. Es ist daher unzweifelhaft, daß No. 1 fast reines Ytterbin war. Die Farbe der Erde war zudem nahezu weiß, nur mit einem gelblichen Schein.

Fraktion 2, 3 und 4, zusammen dem Gewichte nach etwa $\frac{1}{4}$ des ganzen Materiales, zeigten im Absorptionsspektrum sehr stark $\text{Er}\alpha = 654,7$ und $\text{Er}\beta = 523,1$, dazu noch einige X-Linien. Diese Fraktionen enthielten also hauptsächlich Erbinerde.²

In den darauf folgenden Gliedern der Reihe traten die Erbiumlinien an Stärke immer mehr hinter den X-Linien zurück.

Um nun die Terbinerde aus den Fraktionen 6—10 zu isolieren, wurden die Erden derselben einzeln in ameisensaure Salze übergeführt und nach MARIIGNACS und DELAFONTAINES Vorschrift eingeeengt, wobei sich das schwer lösliche Terbiumformiat ausscheiden sollte, was jedoch bei keiner der Fraktionen geschah. Besser schien zum Ziele zu führen die Fällung mit Kaliumsulfat, wobei sich Terbin nach den Angaben der eben genannten Forscher als in Kaliumsulfatlösung schwer lösliches Kaliumdoppelsulfat abscheidet. Durch diese Methode wurden die Fraktionen 6—10 in Unterfraktionen mit folgenden Atomgewichten zerlegt; zugleich ward zur Orientierung auch Fraktion 3 in gleicher Weise behandelt.

¹ Diese Zeitschr. 3, 108—114.

² Auch dies ist bemerkenswert, da zu obigem Material nur Erden verwendet worden waren, deren Spektrum die Erbiumlinien nur schwach zeigte.

3		6		7		9	
gefällt	nicht gefällt	gefällt	nicht gefällt	gefällt	nicht gefällt	gefällt	nicht gefällt
162.2	167.0	148.2	145.9	135.6	131.4	128.1	123.7.

Daraus, daß in Fraktion 3 umgekehrt wie in den folgenden der durch Kaliumsulfat abgeschiedene Teil ein niedrigeres Atomgewicht zeigt, als der nicht gefällte, läßt sich auf die Gegenwart einer Erde schließen, welche durch Kaliumsulfat fällbar ist, und es müßte nach den bei der Untersuchung von Fraktion 3 und 6 erhaltenen Daten das Atomgewicht eines dieser Erde (vorausgesetzt, daß dieselbe einheitlich ist) entsprechenden Elementes zwischen 162.5 und 148.2 liegen. Als jedoch der aus der Fällung von No. 3 ($R^{III} = 162.25$) durch erneute Einwirkung von Kaliumsulfat gefällte Teil mit den aus 6 gefällten vereinigt und dieses Material durch 4 Lösungen mit salzsaurem Anilin zerlegt wurde, zeigten die erhaltenen Fraktionen, den erhaltenen R^{III} -Werten nach zu schließen, keineswegs eine einheitliche Zusammensetzung. Man erhielt nämlich:

1. Lösung	3. Lösung	4. Lösung	Rest
142.3	149	153.1	156.2.

Wäre in diesem Materiale eine einheitliche Erde mit einem $R^{III} = \text{ca. } 150$ in größerer Menge vorhanden gewesen, so wären solche konstante Differenzen in den Atomgewichten der einzelnen Fraktionen nicht möglich. Da zudem die letzteren im Mittel nur 0.3 g Erde enthielten, so erschien es aussichtslos, hier weiter nach einer einheitlichen Erde zu suchen.

So war das gesamte Terbin-Holminmaterial aus 5 kg Gadolinit aufgearbeitet worden. Dasselbe besaß die charakteristische gelbe Farbe, war teilweise durch Kaliumsulfat fällbar und besaß ein schönes Holminspektrum. Es konnte kein Zweifel bestehen, daß dasselbe die Terbinerde sowohl, als auch die Holminerde der neueren Forschung enthalten hatte. Trotzdem war es nicht gelungen, hier eine Erde zu isolieren, welche sich gegen das salzsaure Anilin widerstandsfähig zeigte. Giebt es wirklich ein einheitliches Terbin, so konnte dasselbe jedenfalls nur in sehr kleinen Quantitäten in dem verwendeten Materiale enthalten sein. Ein sicheres Urteil in der Frage, ob die Terbinerde einen einheitlichen Körper darstellt oder nicht, läßt sich nur dann gewinnen, wenn man dieselbe von den Eigenschaften und ungefähr dem Verbindungsgewichte, wie es von MARIGNAC und LECOQ DE BOISBAUDRAN angegeben wurde, in etwas größerer Menge erhalten hat.

Zur Erreichung dieses Zieles wurden die Fraktionen verwendet, welche bei der Untersuchung über das Holmium¹ aus einem Materiale, das wir der Güte des Herrn L. NILSON verdankten, abgesondert waren. Wie in der citierten Abhandlung mitgeteilt ist, wurde durch Fraktionieren von Holmin-Terbin-Erden mit salzsaurem Anilin eine Anzahl von Erden erhalten, welche, im Sinne abnehmender Basicität geordnet, folgende Reihe ergab:

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
		131	137.2	144.4	152.1	155	158.3	158.6	158.8
			11	12	13	14			
			161.4	161.6	161.5	161.8			

Dabei ist die Konstanz der Werte von Fraktion 8, 9 und 10 einerseits, 11, 12, 13 und 14 andererseits zu beachten. Die letzteren Fraktionen wurden, wie früher beschrieben, zur weiteren Untersuchung der Holminerde verwendet. Die Oxyde von 8, 9 und 10 waren tief gelb gefärbt, nach dem Glühen im Wasserstoffstrome weiß. Das wasserfreie Sulfat war rein weiß, ohne einen rötlichen Schein. Doch verriet das Absorptionsspektrum die Anwesenheit von Holmium. Was die Atomgewichte anlangt, so stimmen diese mit dem von LECOQ für die dunkelste Terbinerde erhaltenen Wert, $R^{III} = 159.48$, hinreichend überein.

Es lag also hier eine Erde vor, die von der Terbinerde LECOQS und MARIGNACS sicherlich eine große Menge enthielt. Um dieselbe möglichst von Beimengungen zu befreien und um zugleich auch noch aus anderen Fraktionen die Terbinerde auszuziehen, wurde in der von DELAFONTAINE eingeführten Weise verfahren. Danach läßt sich die Terbinerde von der Ytter- und der Erbinerde trennen auf Grund der Schwerlöslichkeit ihres ameisensauren Salzes. Die Fraktionen 4, 5, 6 und 7 wurden daher durch Fällern mit Ammoniak in Hydroxyde übergeführt und diese nach dem Auswaschen in Ameisensäure gelöst. Beim langsamen Einengen dieser Lösung auf dem Wasserbade schieden sich weiß, den Gefäßwandungen fest anhaftende Krusten ab, welche nach dem Auswaschen und Verglühen tief gelbe Erden hinterließen. Dabei zeigten die gefällten und die nicht gefällten Teile der einzelnen Fraktionen folgende Atomgewichte:

Fraktion 4		Fraktion 5		Fraktion 6		Fraktion 7	
gefällt	gelöst	gefällt	gelöst	gefällt	gelöst	gefällt	gelöst
139.5	135.3	148.8	139.6	155.0	150.4	157.9	152.

¹ Cfr. *Diese Zeitschr.* 3, 407—414.

Nun wurde die aus 4 gefällte Erde nochmals als Formiat gefällt, diese Fällung wurde mit der Fällung von No. 5 vereinigt etc., so daß schliesslich die durch Ameisensäure am leichtesten fällbare Erde in der Fällung No. 7 angehäuft war. Drei aufeinanderfolgende fraktionierte Fällungen dieses Materiales als ameisensaures Salz ergaben die Atomgewichtsreihe: 158.4, 158.52, 158.37 — also übereinstimmende Werte.

Ein weiteres Mittel, um die Terbinerde auf ihre Reinheit zu prüfen und von der sie begleitenden Ytter- und Erbinerde zu trennen, besteht darin, daß man die konzentrierte Chloridlösung derselben mit Kaliumsulfat sättigt und noch Krystalle des letzteren Salzes zugiebt.

Am zweckmässigsten erwies sich im vorliegenden Falle folgender Modus: Die Chloridlösung wurde auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, etwas verdünnte Schwefelsäure zugesetzt, um zu verhindern, daß aus dem durch Eindampfen möglicherweise entstandenen basischen Chlorid durch Einwirkung von Kaliumsulfat sich basisches Sulfat bilde. Dann wurde eine heiss gesättigte Kaliumsulfatlösung zugefügt, welche etwa das 20fache Gewicht K_2SO_4 enthielt, als die zu fällende Lösung Erdchlorid. Die anfangs klare Mischung trübte sich beim Konzentrieren und schied schliesslich auch in der Hitze krystallinische Krusten von K_2SO_4 ab; alsdann liess man erkalten. Nach etwa 12 Stunden wurde filtriert. Dieses Verfahren wurde stets mit gutem Erfolge angewendet, wenn es sich darum handelte, Erden, deren Doppelsulfate in Kaliumsulfatlösung schwer löslich sind, zu entfernen. Im vorliegenden Falle war das Verhältniss der ausgeschiedenen Erde zu der in Lösung gebliebenen mit Absicht sehr hoch gewählt, nämlich 7:1. Die Atomgewichte waren:

in Kaliumsulfatlösung	nicht gelöst	gelöst
	158.5	158.35.

Diese Erde war also durch Kaliumsulfat, wie auch durch Ameisensäure nicht mehr zerlegbar.

Die Schwerlöslichkeit des Kaliumdoppelsulfates, wie die des ameisensauren Salzes sind auch von DELAFONTAINE, MARIGNAC und von LECOQ zur Trennung der Terbinerde von den anderen Erden, welche nach den sonst gebräuchlichen Verfahren schwer entfernbar sind, benützt worden. Da nun durch beide Mittel unsere Erde nicht mehr zerlegt werden konnte, so folgt daraus, daß dieselbe den höchsten bisher erreichbaren Grad von Reinheit besaß. Verglichen

mit den anderen Fraktionen des Ausgangsmateriales, war dieses Terbin durch eine tiefgelbe Farbe ausgezeichnet, sowie dadurch, daß es in Lösung die X-Linien bedeutend schwächer zeigte, als die heller gefärbten, dem Holmin zugerechneten Fraktionen. Das wasserfreie Sulfat war absolut weiß.

Es lag also wirklich eine Terbinerde im Sinne der neueren Forschung vor.

Um nun das in dieser Weise erhaltene Terbin weiter auf seine Homogenität zu prüfen, wurde zunächst mit salzsaurem Anilin eine Lösung genommen, aus dem Rest des Materiales eine Fällung, aus der hierbei erhaltenen Lösung wieder eine Anilinlösung, aus der Fällung wieder eine Anilinfällung hergestellt, so daß im ganzen drei Lösungen und drei Fällungen und ein zwischen beiden liegender Teil erhalten wurde.¹

Die Atomgewichte waren:

Lösungen			Mitte	Fällungen		
Erden stärkerer Basicität			Erden mittlerer,	Erden schwächerer Basicität		
1	2	3		3	2	1
	152.43	158.16	160.06	161.61	163.4.	

Eine Lösung aus „Lösung 1“ ergab 134.81, eine Fällung aus „Fällung 1“ aber 166.5.

Damit war die Terbinerde obiger Darstellungsweise, die durch Fraktionieren mit Kaliumsulfat und Ameisensäure, die beiden bis jetzt zu ihrer Isolierung dienenden Mittel, nicht mehr zerlegt werden konnte, durch die Anwendung der Anilinmethode zerlegt worden.

Es war nun nötig, zu untersuchen, ob sich vielleicht mit Hilfe der Anilinmethode ein unzerlegbares, einheitliches Terbin werde isolieren lassen, oder, falls dies nicht gelang, den Beweis zu liefern, daß da, wo nach den bisherigen Erfahrungen die Terbinerde in größter Menge vorhanden sein mußte, nur ein Gemenge von Oxyden vorlag, deren Elemente hinsichtlich der Größe ihrer Atomgewichte weit abstanden von dem für Terbium angenommenen. Da nun aber die Fraktionen mit $R^{III} = \text{ca. } 150$ Erden enthielten, welche mit Ameisensäure und Kaliumsulfat noch zerlegbar waren, diejenigen mit $R^{III} > 160$ aber die Holmium-Linien bereits stark zeigten und zudem Oxyde von rötlich gelber Farbe lieferten, so mußte innerhalb dieser Grenzen die eigentliche Terbinerde entweder isoliert werden können,

¹ Alles Nähere über diese Operationen siehe *Diese Zeitschr.* 3, 111—114, im besonderen 3, 113.

oder aber das ganze Material zerlegbar sein einerseits in Erden mit $R^{\text{III}}=150$ und darunter, andererseits in solche mit $R^{\text{III}} > 160$.

Welches nun auch die Ursache gewesen sein mag, daß die Erde mit $R^{\text{III}}=158.4$ anfänglich nicht zerlegbar war, jedenfalls mußte die wahre Terbinerde dort gesucht werden, wo die anfängliche Konstanz der Atomgewichte beobachtet worden war. Auch besaßen gerade jene Erden die für die Terbinerde charakteristischen Eigenschaften in höherem Grade, als alle anderen.

Der Übersichtlichkeit halber sei die bei der Verarbeitung der Terbinerde von $R^{\text{III}}=158.5$ mit salzsaurem Anilin zuletzt erhaltene Reihe wiedergegeben:

Lösungen			Mitte	Fällungen		
1	2	3		3	2	1
	152.43	158.16	160.06	161.61	163.4.	

Nun wurde aus Lösung 2 noch eine Lösung genommen, wobei der ungelöste Teil das Atomgewicht 157.8 besaß. Dieser wurde mit Lösung 3 vereinigt. Andererseits wurde aus Fällung 3 eine Lösung zur Mitte gegeben. Die hieraus erhaltene Lösung von $R^{\text{III}}=157.3$ wurde abermals mit Lösung 3 vereinigt. Dieses Material (15 g) wurde durch 3 Lösungen wieder zerlegt in folgende Reihe:

1. Lösung	2. Lösung	3. Lösung	Rest
156.7	159.8	162.55	164.4.

Aus der jetzigen Lösung 1 wurde eine Fällung von $R^{\text{III}}=159.13$ erhalten, während der gelöste Teil das Atomgewicht 150.3 hatte. Die Lösung aus „Lösung 3“ hatte 159.9. Diese beiden 159.9 und 159.13 wurden mit „Lösung 2“ ($R^{\text{III}}=159.8$) vereinigt. Dieses Material bestand aus 7 g Erde.

Durch abermals drei Lösungen gelangte man zu folgender Reihe:

1. Lösung	2. Lösung	3. Lösung	Rest
157.1	157.8	160.57	166.34.

Aus Lösung 1 wurde eine Lösung genommen, aus dieser noch eine. Die letztere hatte $R^{\text{III}}=150.8$; die beiden dabei erhaltenen Fällungen besaßen nach ihrer Vereinigung ein Atomgewicht von 158.3; dieselben wurden mit Lösung 2 vereinigt, zu welcher auch die Lösung aus Lösung 3 mit $R^{\text{III}}=157$ kam. Nunmehr betrug das Material nur noch 3 g Erde.

Dasselbe wurde abermals in eine Reihe von 4 Fraktionen zerlegt mit folgenden Atomgewichten:

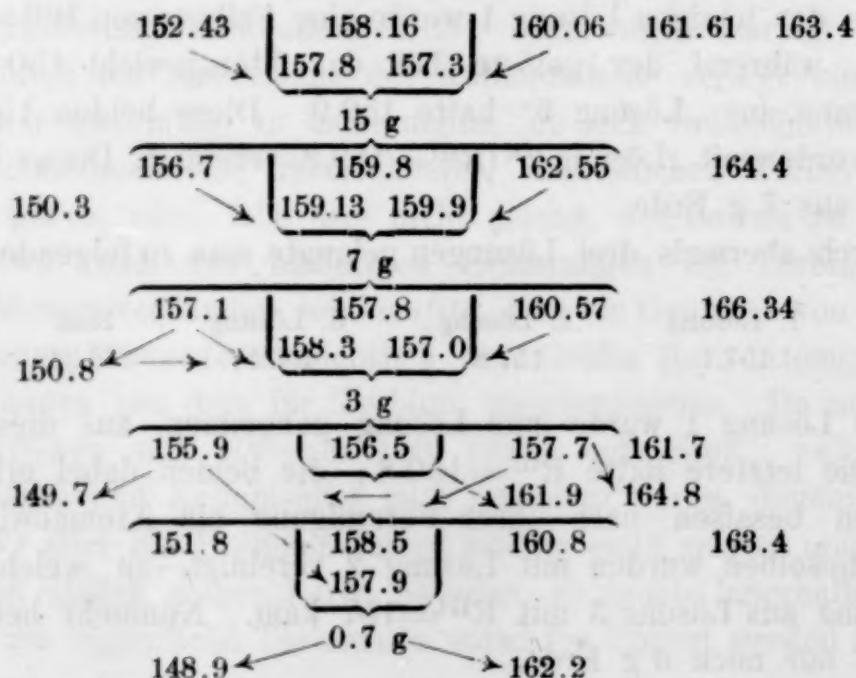
1	2	3	4
155.9	156.5	157.7	161.7.

Aus 3 wurde eine Lösung genommen, wobei der ungelöste Teil 164.8 hatte. Aus dieser Lösung nahm man noch eine Lösung; der hierbei gefällte Teil zeigte $R^{III}=161.9$, und der gelöste Teil kam zu 2(=156.5). Die aus diesem Material erhaltenen Fällungen besaßen folgende Atomgewichte:

1. Fällung	2. Fällung	3. Fällung	4. Fällung
163.4	160.8	158.5	151.8.

Aus 1 der vorletzten Reihe ($R^{III}=155.9$) hatte die Lösung $R^{III}=149.7$, die Fällung 157.9. Diese kam zur 3. Fällung der letzt-erwähnten Reihe ($R^{III}=158.5$). Das Gewicht dieser Erden betrug 0.7 g. Aus diesen wurde nun eine Fällung erhalten, aus dem gelöst ge- bliebenen Teil abermals eine Fällung von $R^{III}=162.2$; der hierbei gelöst gebliebene Teil hatte $R^{III}=148.9$. Damit war also die Ge- samtmenge der Terbinerden von $R^{III}=158$ zerlegt worden in solche, deren Atomgewicht einerseits bei 150, andererseits bei 162 lag. Eine schematische Darstellung des obigen analytischen Ganges sei hier gegeben. Die Pfeile sollen hierbei die beiden Operationen der Lösung und der Fällung ausdrücken, je nachdem dieselben nach links

Zerlegung der Terbinerde ($\text{Tr}^{\text{III}}=158.6$), welche durch Fraktionieren mit Ameisensäure und Kaliumsulfat nicht mehr zerlegt werden konnte.



← bedeutet, daß aus der betreffenden Fraktion eine Lösung,
 → dagegen, daß eine Fällung genommen wurde.

oder nach rechts gewendet sind. Durch Einklammern soll die Vereinigung der betreffenden Fraktionen ausgedrückt werden.

Man wird hierbei bemerken, daß die Zerlegungen gegen den Schluß zu schneller erfolgen, als im Anfange. Der Grund dafür läßt sich vielleicht darin suchen, daß die verarbeiteten Erdmengen weit kleinere waren, als im Anfange, und daß eine höhere Konzentration der Erdchloridlösung dem Erfolge anfangs weniger günstig wirkt. Indessen wurde auch an anderem Orte, wo dieser Grund wegfiel, die Beobachtung gemacht, daß die Leichtigkeit, mit der sich ein Material zerlegen läßt, zunimmt mit der Anzahl der Operationen. Ein vorzügliches Beispiel hierfür bietet auch die früher bei der Darstellung des Terbinmaterials beobachtete Konstanz der Atomgewichte durch 3 Fraktionen (pag. 36) trotz wiederholter Behandlung mit demselben Reagens, welches später die Zerlegung bewirkte. Es deutet diese Erscheinung auf eine gegenseitige Einwirkung der Erden aufeinander hin, derart, daß bei einem bestimmten Mengenverhältnisse ein Gleichgewichtszustand hervorgebracht wird, der anfänglich das Gemenge als ein einheitliches Ganzes und die Trennung als unmöglich erscheinen läßt. Ist dieser Punkt überwunden, so zeigt eine solche Erde mehr und mehr das Verhalten eines Gemenges.

Es ist demnach bewiesen, daß die Erde, welche die für das Terbin nach der neueren Forschung als charakteristisch angesehenen Eigenschaften am stärksten zeigt und deren Element ein Atomgewicht = 159.8 besitzen soll, keinen einheitlichen Körper, sondern ein Gemenge von Oxyden darstellt, deren Urstoffen Atomgewichte einerseits unter 150, andererseits über 160 (bei Annahme der Dreiwertigkeit derselben) aller Wahrscheinlichkeit nach zukommen.

Was die Komponenten der im vorhergehenden zerlegten Terbinerde anlangt, so ließe sich behaupten, daß die Anteile mit niedrigem Äquivalent MARIGNACS Terbium mit $R^{III} = 148.5$ enthielten. Doch hat MARIGNAC sein Terbin ebenfalls durch Fällern mit Ameisensäure gereinigt, und es ist aus dem vorhergehenden, pag. 37, ersichtlich, daß in dieser Weise erst bei $R^{III} = 158$, wie auch LECOQ fand, ein konstanter Punkt zu erreichen ist. Hiernach scheint MARIGNAC keine einheitliche Erde in Händen gehabt zu haben. Immerhin erschien es ratsam, in dieser Richtung weitere Versuche durchzuführen.

Zu diesem Zwecke wurden die aus dem ursprünglich einheitlich erscheinenden Terbin erhaltenen Fraktionen mit $R^{III} = 150.3, 150.8, 149.7$ und 148.9 vereinigt. Eine Lösung aus diesem Materiale

zeigte $R^{III} = 145.8$ eine Fällung $R^{III} = 156.2$. Die zwischen beiden liegende Fraktion von $R^{III} = 148.2$ wurde durch zwei Fällungen zerlegt. Die Atomgewichte waren:

1. Fällung	2. Fällung	Rest
153.33	150.37	141.66.

Dadurch wird die Existenz eines Terbiums mit $R^{III} = 148.5$ sehr unwahrscheinlich. So war denn aus den stärker basischen Fraktionen der anfänglich homogen erscheinenden Terbinerde kein Terbin isolierbar, welches als das Oxyd nur eines Elementes hätte aufgefaßt werden können.

Um nun in dieser Hinsicht auch die schwächer basischen, an das Holmin sich anreihenden Erden mit höherem $R^{III} \geq 160$ zu prüfen, wurden diejenigen Fraktionen verwendet, welche bei der Zerlegung der Terbinerde von 158.4 erhalten worden waren, und deren Atomgewichte von 160.57 bis 166.34 stiegen. Indem die dem Atomgewichte nach zusammengehörigen Erden vereinigt wurden, gelangte man zu einer aus 10 Gliedern bestehenden Reihe, in welcher No. 1 stärker basische Oxyde enthielt, als No. 2, dieses stärker basische, als No. 3 etc. Die weitere Verarbeitung geschah in der Weise, daß No. 1 zu $\frac{2}{3}$ mit salzsaurem Anilin gelöst und der nicht gelöste Teil mit No. 2 vereinigt wurde. Hieraus kam die Fällung zu No. 3 etc. bis zu No. 10. Aus dieser wurde eine Lösung zu 9 gegeben etc. Nachdem dieses Doppelverfahren dreimal wiederholt worden war, zeigten die Atomgewichte folgende Werte:

1	2	4	5	6	7	8	9	10
151.9	158.7	163.77	164.95	164.15	163.95	161.5	171.3	166.2

oder graphisch ausgedrückt:

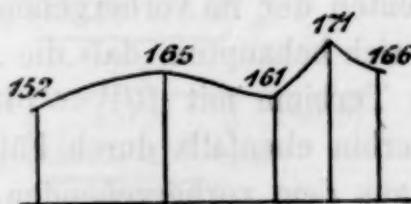


Fig. 3.

Höchst auffallend ist aber der Verlauf obiger Kurve, aus welchem sich unmittelbar ersehen läßt, daß die aus der ursprünglichen Terbinerde erhaltenen, schwächer basischen Erden keinen einheitlichen Körper darstellen. Man möchte glauben, daß statt dessen mindestens vier neue einheitliche, zum Teil gefärbte Oxyde anzunehmen seien, entsprechend den beiden Maxima und Minima der Kurve. Dies ist jedoch aus folgenden Gründen unwahrscheinlich.

Die spektralanalytische Untersuchung zeigte, daß von No. 4 an die Holmium-Linien mit unerwarteter Intensität auftraten. Gleichzeitig besaßen die Oxyde nicht mehr eine tief gelbe, sondern eine rötlich gelbe Farbe, wie sie bei den schon besprochenen Erden der Holminreihe beobachtet wurde. Hiernach ist es wahrscheinlich, daß die fraglichen Körper dieser letzteren zuzurechnen sind, wie dies auch aus den Atomgewichten¹ zu schliessen ist. Sorgfältig angestellte Versuche ergaben, daß die Intensität der Absorptionsmaxima in der Fraktionsreihe nur eine einseitige Änderung in der Weise erfuhr, daß die mit ? bezeichnete Linie mit einer Wellenlänge von 539.9 von No. 4 an schwächer wurde bis No. 9, wo sie der benachbarten Er- β -Linie ungefähr gleich wurde; sonst waren keine Unterschiede zu bemerken. Es zeigten sich also nicht die Beziehungen zwischen den Resultaten der gewichtsanalytischen und der spektralanalytischen Methode, welche hätten stattfinden müssen, wenn an Stelle der einzelnen Maxima und Minima gefärbte einheitliche Erden anzunehmen gewesen wären. In einer ferneren Mitteilung sollen diese Erscheinungen zusammen mit der Natur der Erden des Erbins und Holmins noch kurz besprochen werden.

So unwahrscheinlich es nun schliesslich noch war, daß eventuell No. 2 der zuletzt aufgeführten Fraktionsreihe mit $R^{III} = 158.7$ eine einheitliche Erde enthalten könne, so wurde doch, um die Abwesenheit einer solchen zu konstatieren, auch diese Fraktion durch eine einmalige Behandlung mit salzsaurem Anilin in zwei Teile zerlegt. Die Atomgewichte waren:

gelöster Anteil	$R^{III} = 152.2$
nicht gelöster Anteil	$R^{III} = 162.74$

Auch diese Zahlen liefern einen neuen Beweis für die Nichtexistenz der Terbinerde mit $R^{III} = 159.8$. Wir besitzen demnach zur Zeit keinerlei Anhaltspunkte, die Existenz eines Elementes Terbium im Sinne der neueren Forschung anzunehmen.

Chemisches Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.

¹ Vergleiche die früher aufgeführten Kurven der Holminerden. Dieselben zeigen den Verlauf wie die oben angegebenen.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. April 1893.

Zur Kenntnis der basischen Metallsulfite.

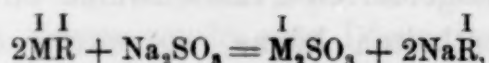
Von

KARL SEUBERT und M. ELTEN.

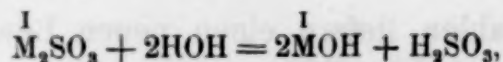
(Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen).

Mit einer Figur im Text.

Vor einiger Zeit wurde gezeigt,¹ daß beim Zusammenbringen von Zinksulfat mit Natriumsulfit in molekularem Verhältnis je nach der Konzentration und Temperatur der Lösung Sulfite verschiedener Zusammensetzung ausfallen, deren basischstes der Formel $2\text{ZnSO}_3 \cdot 3\text{Zn(OH)}_2$ entspricht und somit dem gewöhnlichen basischen Zinkkarbonat $2\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn(OH)}_2$ analog ist. Diese Beobachtung legte den Gedanken nahe, auch für andere Metalle den Verlauf dieser Reaktion zu studieren, also festzustellen, ob die doppelte Umsetzung zwischen Metallsalz und Natriumsulfit normal verläuft nach dem Schema:



worin $\overset{\text{I}}{\text{M}}$ ein einwertiges Metall oder die äquivalente Menge eines mehrwertigen, $\overset{\text{I}}{\text{R}}$ einen einwertigen Säurerest oder die äquivalente Menge eines mehrwertigen bezeichnet, oder ob und in welchem Umfange die sekundäre Reaktion:



d. h. die Abspaltung von schwefliger Säure und die Bildung von mehr oder minder basischem Salz eintritt.

Es erschien ferner von Interesse, die Zusammensetzung der so erhaltenen Sulfite mit jener der Karbonate des nämlichen Metalles zu vergleichen und zu ermitteln, ob die für das Zink beobachtete Analogie beider sich auch bei anderen Metallen wiederfindet. Die in der Litteratur vorhandenen Angaben gestatten eine Beantwortung dieser Frage nur zum Teil, da die entsprechenden Versuche meist die Darstellung der normalen Sulfite zum Zweck hatten und dementsprechend geleitet wurden.

¹ KARL SEUBERT, *Arch. der Pharm.* **229**, 316.

Umfassendere Angaben über Darstellung und Zusammensetzung von Metallsulfiten verdanken wir namentlich MUSPRATT,¹ RAMMELSBERG,² FORDOS und GÉLIS³ und in neuerer Zeit A. RÖHRIG.⁴

J. S. MUSPRATT hat auch auf Anregung LIEBIGS die Zusammensetzung und Krystallform der Sulfiten und Karbonate einer Vergleichung unterzogen.

„Kohle und Schwefel“, sagt er, „gleichen sich in vieler Beziehung, warum sollte sich diese Ähnlichkeit nicht bis auf die Salze der genannten Sauerstoffverbindungen derselben erstrecken, welche dieselbe atomistische Konstitution besitzen?“ MUSPRATT konnte, wie die von ihm⁵ gegebene Zusammenstellung zeigt, fast durchgehends in der Zusammensetzung der Sulfiten und Karbonate eine Übereinstimmung feststellen, seine Untersuchung erstreckte sich jedoch, soweit die erhaltenen Produkte analysiert wurden, fast nur auf die normalen Sulfiten, und die von ihm angewendete Darstellungsmethode ist nur in wenigen Fällen die von uns gewählte der doppelten Umsetzung in neutraler Lösung. Das Gleiche gilt von den Versuchen von FORDOS und GÉLIS und von RAMMELSBERG. RÖHRIG unternahm seine Arbeit zu dem Zweck, die sich zum Teil widersprechenden älteren Angaben auf Grund neuer Versuche sicher zu stellen. Dabei wurde namentlich auch die Darstellung saurer Sulfiten in Betracht gezogen. Die Ergebnisse dieser und anderer Arbeiten aus früherer Zeit sollen, soweit sie auf unser Thema Bezug haben, bei den betreffenden Verbindungen Erwähnung finden.

Methode der Untersuchung.

I. Die Darstellung der Sulfiten.

Die Darstellung der Sulfiten geschah, wo irgend möglich, in der Weise, daß die wässerige Lösung eines normalen Salzes des betreffenden Metalles mit der äquivalenten Menge von Natriumsulfit, gleichfalls in wässriger Lösung, zusammengebracht wurde. Um eine Bildung von Doppelsalzen zwischen dem entstandenen Metallsulfit und Natriumsulfit möglichst zu verhüten, wurde die Lösung des letzteren in jene des Metallsalzes unter Umschwenken eingegossen.

Zur Verwendung kamen möglichst reine Präparate von krystallisiertem Natriumsulfit, die jedoch neben wechselnden Mengen von

¹ Lieb. Ann. 50, 259. — ² Pogg. Ann. 67, 247.

³ Compt. rend. 16, 1070. — ⁴ Journ. pr. Chem. [2] 37, 217.

⁵ Lieb. Ann. 50, 292.

Krystallwasser auch einen geringen Gehalt an Sulfat aufwiesen. Ihr Gehalt an Sulfit wurde jodometrisch festgestellt und auf wasserfreies Sulfit Na_2SO_3 umgerechnet. Es ergab sich so für zwei verschiedene Präparate ein Gehalt von 40%, bzw. 47% Na_2SO_3 , ungefähr den Formeln $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ entsprechend.

Zur Umsetzung mit Natriumsulfit dienten namentlich die Sulfate oder, wo dies wegen Schwerlöslichkeit derselben oder aus anderen Gründen nicht thunlich war, die Chloride und Nitrate.

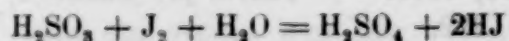
Das Auswaschen der Niederschläge geschah, wo irgend statthaft, mit Wasser, und zwar bis zum Verschwinden der Schwefelsäure-, bzw. Chlor- oder Salpetersäurereaktion im Waschwasser oder im Niederschlage. Nur wo eine relative Leichtlöslichkeit des Sulfites oder dessen grofse Neigung zur Oxydation es erforderten, wurde das Waschwasser allmählich durch Alkohol ersetzt und das Auswaschen mit diesem vollendet.

Die Konzentration wurde in der Mehrzahl der Fälle so gewählt, dafs entweder ein Molekulargewicht des betreffenden Salzes in Grammen im Liter enthalten war („normale Lösung“) oder $\frac{1}{10}$ Molekulargewicht im Liter („ $\frac{1}{10}$ normale Lösung“). Von dieser Regel wurde nur in einzelnen Fällen aus bestimmten Gründen, die namentlich in den Löslichkeitsverhältnissen der betreffenden Verbindungen lagen, abgewichen. Die Fällungen geschahen teils in der Kälte und dann meist bei der Zimmertemperatur von etwa 15°, teils in der Siedehitze. Nur in letzterem Falle wurde das Auswaschen mit warmem Wasser bewerkstelligt. Die Niederschläge wurden auf dem Saugfilter gesammelt und bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, falls nicht ihre Veränderlichkeit die Analyse in feuchtem Zustande notwendig machte.

II. Die Methode der Analyse.

Die Analyse der Niederschläge, anscheinend hier eine sehr einfache und gleichförmige Aufgabe, gestaltete sich in der Ausführung doch recht verschieden, je nach der Natur des betreffenden Metalles.

Die Bestimmung der schwefligen Säure geschah zwar häufig auf jodometrischem Wege mittelst $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung, litt jedoch unter dem Übelstand, dafs die Jodlösung zu der angesäuerten Auflösung des Sulfits gegeben werden mufste, statt umgekehrt, wie es für den normalen Verlauf der Reaktion



wünschenswert ist.¹ Die Abänderung des Verfahrens dahin, die angesäuerte Lösung des Sulfit aus der Bürette in die Jodlösung fließen zu lassen, mußte aufgegeben werden, da zweifellos Verluste an schwefliger Säure durch Oxydation und Verdunstung eintraten. Meist geschah die Bestimmung in der Weise, daß die abgewogene Probe des Sulfit in ein Becherglas gegeben, eine mehr als genügende Menge $\frac{1}{10}N$ -Jodlösung zugefügt, verdünnt und dann unter Umrühren angesäuert wurde; der Überschuß an Jodlösung wurde zurücktitriert. In manchen Fällen traten auch noch störende Nebenreaktionen zwischen dem Metall und der Jodlösung ein.

Zuverlässiger erwies sich die Bestimmung der schwefligen Säure auf gewichtsanalytischem Wege als Baryumsulfat, nach vorhergegangener Oxydation mittelst bromhaltiger Salzsäure, nachdem zuvor die Abwesenheit von Sulfat in dem zu analysierenden Salze festgestellt war. In manchen Fällen konnte die Bestimmung der schwefligen Säure mit der des Metalles vereinigt werden, indem das Sulfit mit Schwefelsäure abgeraucht und das entstandene Sulfat gewogen wurde; natürlich war dies nur dann zulässig, wenn neben der schwefligen Säure keine andere flüchtige Substanz zugegen war.

Zuweilen konnte die schweflige Säure besser indirekt bestimmt werden durch Erhitzen der abgewogenen Probe der Substanz mit starker Salzsäure und einer bekannten Menge Kaliumchlorat im Kölbchen; das entwickelte Chlor wurde in Jodkaliumlösung aufgefangen und aus dem Defizit an freiem Jod, bezw. Chlor, gegenüber der aus dem Kaliumchlorat berechneten Menge die schweflige Säure gefunden.

Die Bestimmung der Metalle geschah nach den Methoden, die für den vorliegenden Fall als die zweckmäßigsten erschienen; sie sollen unten bei den betreffenden Verbindungen kurz angegeben werden.

Bei Niederschlägen, die während des Trocknens erhebliche Zersetzungen erfuhren, wurde auf das Abwägen im trockenen Zustande verzichtet und nur das gegenseitige Verhältnis zwischen Metall und schwefliger Säure in dem feuchten Niederschlage festgestellt. Auch die Analyse der trockenen Niederschläge beschränkte sich auf die Ermittlung des Gehaltes an Metall und an schwefliger Säure. Es liefs sich so die normale oder basische Natur der Fällung leicht erkennen, ohne daß zu der umständlichen Bestimmung des manchen Zufälligkeiten unterworfenen Wassergehaltes gegriffen werden mußte.

¹ VOLHARD, *Lieb. Ann.* 242, 113.

Bei der Vergleichung der Sulfite mit den Karbonaten konnten zum größten Teile die vorhandenen Litteraturangaben benutzt werden; nur in einzelnen Fällen erschien eine Kontrolle oder Ergänzung derselben wünschenswert. Auch hier wurde das gegenseitige Verhältnis zwischen Base und Säure durch direkte Bestimmung beider ermittelt, und zwar die Kohlensäure durch Austreiben mit Säure und Auffangen in Natronkalkröhren in der von CLASSEN¹ angegebenen Anordnung des Apparates.

Die Versuchsergebnisse im einzelnen.

Nachstehend folgen die Angaben über die Ausführung der Versuche und die Ergebnisse der Analysen in thunlichster Kürze; in größerer Ausführlichkeit sind dieselben an anderer Stelle beschrieben.² Die Anordnung ist nach Familien und Gruppen des natürlichen Systems gewählt.

Familie I, Gruppe A: Li, Na, K (Rb, Cs).

Die Sulfite der Alkalien kamen für den vorliegenden Zweck nicht in Betracht, da sie sämtlich normal und in Wasser löslich sind, wie auch die Karbonate dieser Gruppe.

Gruppe B: Cu, Ag, (Au).

Kupfer.

Bei der Umsetzung von Cuprisalzen, auf welche sich die Untersuchung beschränkte, mit Natriumsulfit kann die Reaktion in verschiedener Richtung verlaufen. Zunächst konnte sich der Vorgang normal abspielen nach der Gleichung:



Es würde so das normale Cuprisulfit, CuSO_3 , entstehen, das nach MILLON und COMMAILLE¹ beim Eintragen von Kupferhydroxyd in mit Schwefeldioxyd gesättigten absoluten Alkohol als grüner, unlöslicher Niederschlag erhalten wird; nach BERTHIER² ist in der grünen Lösung von Kupferkarbonat in wässriger schwefliger Säure das Salz $4\text{CuSO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ enthalten.

Je $\frac{1}{10}$ Molekulargewicht krystallisiertes Kupfersulfat (= 24.87 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) und Natriumsulfit (= 12.58 g Na_2SO_3) wurden zum Liter gelöst und die so erhaltenen $\frac{1}{10}$ normalen Lösungen, nach vorheriger Abkühlung auf 3°, zusammengegossen. Der erhaltene

¹ Zeitschr. anal. Chem. 15, 288.

² M. ELTEN, Zur Kenntnis der basischen Metallsulfite. Inaug.-Dissert. Tübingen. 1893.

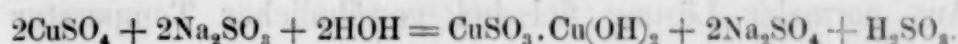
³ Compt. rend. 57, 820. — ⁴ Ann. Chim. Phys. [3] 7, 81.

moosgrüne Niederschlag wurde, da er stark zur Oxydation neigte, nach dem Auswaschen noch feucht der Analyse unterworfen.

Die Bestimmung der schwefligen Säure geschah nach der Oxydation mit Brom und Salzsäure als Baryumsulfat, diejenige des Kupfers durch Fällern mit Natronlauge, nach Entfernung des Barytüberschusses mit Schwefelsäure.

Auf 0.0930 g BaSO_4 , entsprechend 0.03193 g SO_2 , wurden erhalten 0.0595 g CuO , entsprechend 0.04752 g Cu.

Hieraus berechnet sich das Atomverhältnis zwischen Kupfer und schwefliger Säure in der erhaltenen Verbindung wie 1.881:1. Das Salz enthielt somit annähernd zwei Atome Kupfer auf einen Rest SO_2 der schwefligen Säure. Dies konnte daher rühren, daß, analog wie dies beim Karbonat geschieht, eine Abspaltung von Säure unter Bildung von basischem Salz stattgefunden hatte:



Es konnte aber auch eine Bildung von Oxydulsalz stattgefunden haben, entsprechend der Gleichung:



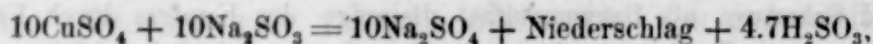
Gegen die letztere Annahme spricht sowohl die grüne Färbung des Niederschlages (Cu_2SO_3 ist mennigrot, nach einer anderen Angabe weiß), als auch das Verhalten des Salzes gegen verdünnte Schwefelsäure, in welcher es sich fast ohne Rückstand löste, während Cuprosulfit hierbei metallisches Kupfer zurücklassen würde. Die Frage läßt sich aber auch durch Untersuchung des Filtrates vom Niederschlage entscheiden; ist basisches Cuprisulfit entstanden, so findet sich die Hälfte der schwefligen Säure in der Lösung, während bei der Bildung von Cuprosulfit Schwefelsäure gebildet wird.

Der Versuch wurde mit $\frac{1}{10}$ normalen Lösungen wiederholt und in einem Teile des Filtrates die schweflige Säure durch direkte Titrierung mit Jodlösung, in einem anderen durch Austreiben mittelst Kochen mit Salzsäure und Auffangen in überschüssiger $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung bestimmt. Zur Vermeidung von Oxydation wurde die Zersetzung in einem mit Wasserstoff gefüllten Apparate vorgenommen.

Es ergaben sich nach dem ersten Verfahren 0.3605 g, nach dem zweiten, hier zuverlässigeren 0.3760 g SO_2 auf je 100 ccm der $\frac{1}{10}$ normalen Lösungen oder $\frac{1}{100}$ Molekulargewicht der betreffenden Salze. Der feucht analysierte Niederschlag enthielt 0.1167 g SO_2 auf 0.1650 g Cu, was einem Atomverhältnis $\text{Cu} : \text{SO}_2 = 1.787 : 1$ entspricht.

Angewandt waren je 10 Mol. der Salze, ausgedrückt in Milligrammen; davon waren im Filtrat enthalten $376/79.86 = 4.7$ Mol. SO_2 , der Rest von 5.3 Mol. aber im Niederschlage. Es war also,

da annähernd die Hälfte der schwefligen Säure im Filtrat, die andere im Niederschlage enthalten war, die Reaktion in der Hauptsache nach der Gleichung verlaufen:



und der Niederschlag enthielt auf 10 Atome Cu 5.3 Mol. SO_3 oder 1.887 Atome Cu auf 1SO_3 , und zwar waren diese als basisches Oxydsalz vorhanden.

Eine Wiederholung des Versuches mit Lösungen von gleicher Konzentration, aber diesmal in Zimmerwärme, lieferte ein Salz vom Atomverhältnis $\text{Cu} : \text{SO}_3 = 1.72 : 1$.

0.2665 g Substanz ergaben 0.2644 g BaSO_4 , entsprechend 0.0907 g oder 34.03 % SO_3 und 0.1547 g CuO , entsprechend 0.1235 g oder 46.34 % Cu.

Aus normaler Lösung fiel bei gewöhnlicher Temperatur ein Niederschlag mit einem Kupfergehalt von 46.02 %, also dem vorgenannten gleich; die Wiederholung des Versuches, wobei zur Vermeidung von Oxydation die Fällung in einem mit Wasserstoff gefüllten Apparate vorgenommen wurde, hatte fast das gleiche Ergebnis.

1. 0.2328 g Substanz lieferten 0.1342 g Cu_2S , entsprechend 0.10714 g oder 46.02 % Cu.

2. 0.3532 g Substanz ergaben 0.3518 g BaSO_4 , entsprechend 0.1207 g oder 34.19 % SO_3 , und 0.2025 g CuO , entsprechend 0.1617 g oder 45.78 % Cu.

Die Atomverhältnisse sind hier $\text{Cu} : \text{SO}_3 = 1.69 : 1$.

Die Zusammensetzung dieser Salze entspricht annähernd der Formel $4\text{CuSO}_3 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$:

	Berechnet			Gefunden	
7Cu	442.26	46.39 %	46.34	46.02	45.78 %
4 SO_3	319.44	33.51 "	34.03	—	34.19 "
6(OH)	101.76	10.68 "		—	
5 H_2O	89.80	9.42 "		—	
	953.26	100.00 "			

Die analog dargestellten Cuprikarbonate haben die Zusammensetzung $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ (Malachit), sind also basischer.

Beim Kochen der Filtrate dieser Niederschläge entwickelten sich beträchtliche Mengen schwefliger Säure, die Flüssigkeit begann sich zu trüben, und nach einiger Zeit setzten sich schön rotbraune glänzende Krystalle von CHEVREULSchem Salz zu Boden.

0.2130 g Substanz gaben 0.2600 g BaSO_4 , entsprechend 0.0892 g oder 41.90 % SO_3 , und 0.1340 g CuO , entsprechend 0.1070 g oder 50.22 % Cu.

Bei Anwesenheit von freier schwefliger Säure erleiden die vorgenannten Oxydsalze eine teilweise Reduktion; so fielen in einem Versuche, in welchem der Kupferlösung eine Lösung von schwefliger Säure und dann erst die Natriumsulfitlösung zugefügt war, beim Anwärmen sofort die roten Krystalle des CHEVREULSchen Salzes.

Die Analyse ergab aus 0.4319 g Substanz 0.2677 g Cu_2S , entsprechend 0.2137 g oder 49.48 % Cu.

	Berechnet für		Gefunden	
	$\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$			
3Cu	189.54	49.21 %	50.22	49.48 %
2SO ₃	159.72	41.47 "	41.90	—
2H ₂ O	35.92	9.32 "	—	—
	385.18	100.00 "		

Silber.

Das normale Silbersulfit Ag_2SO_3 entsteht sowohl auf Zusatz von schwefliger Säure zu einer Lösung von Silbernitrat,¹ wie durch doppelte Umsetzung zwischen Silbernitrat und Natriumsulfit² nach der Gleichung



²/₁₀₀ Mol.-Gew. Silbernitrat ($2 \times 1.6955 = 3.39$ g) und ¹/₁₀₀ Mol.-Gew. Natriumsulfit (1.26 g) wurden je auf 30 ccm gelöst und diese ³/₁₀ normalen Lösungen bei Zimmertemperatur zusammengegossen. Der entstandene weiße Niederschlag wurde möglichst rasch gewaschen und getrocknet, färbte sich aber gleichwohl bald blaugrau.

Zur Bestimmung des Silbers wurde das Salz im Wasserstoffstrome im Roseschen Tiegel geglüht und das metallische Silber gewogen; die Bestimmung als Chlorsilber ergab stets zu niedrige Werte, offenbar infolge von Reduktionswirkungen der bei der Lösung des Salzes in Säuren auftretenden freien schwefligen Säure.

0.4477 g Substanz lieferten 0.3245 g oder 72.48 % Ag; eine andere Probe aus 0.1171 g Substanz 0.0850 g oder 72.65 % Ag.

0.3545 g Substanz ergaben 0.2810 g BaSO_4 , entsprechend 0.09647 g oder 27.21 % SO_3 .

Die Zusammensetzung des Salzes ist in der That diejenige des normalen Silbersulfits:

	Berechnet		Gefunden	
	für Ag_2SO_3			
Ag ₂	215.32	72.94 %	72.48	72.65 %
SO ₃	79.86	27.06 "	27.21	
	295.18	100.00 "	99.69	

¹ MUSPRATT, *Lieb. Ann.* 50, 286.

² BERTHIER, *Ann. Chim. Phys.* [3] 7, 82.

Aus Silbernitrat und Alkalikarbonat entsteht in der Kälte und in relativ konzentrierter Lösung gleichfalls normales Karbonat Ag_2CO_3 , in der Wärme oder bei grosser Verdünnung aber bilden sich basische Salze, so z. B. $2\text{Ag}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Ag}_2\text{O}$.¹

Familie II. Gruppe A: Be, Mg, Ca, Sr, Ba.

Beryllium.

Über Berylliumsulfite hat vor einigen Jahren GERH. KRÜSS in Gemeinschaft mit H. MORAHT Mitteilungen gemacht,² aus denen hervorgeht, dass das Beryllium eine sehr grosse Neigung zur Bildung basischer Sulfite besitzt. Aus einer Lösung von Berylliumhydroxyd in wässriger schwefliger Säure erhielten sie ein Salz der Formel $\text{BeSO}_3 \cdot \text{BeO}$, also vom Atomverhältnis $\text{Be}:\text{SO}_3 = 2:1$; aus weingeistiger Lösung wurde das Salz $3\text{BeSO}_3 \cdot \text{BeO}$ (4:3) gewonnen, und nur bei Verwendung von ganz wasserfreiem Alkohol und sorgsamem Ausschluss von Feuchtigkeit konnte das normale Sulfit BeSO_3 dargestellt werden.

Es war daher vorauszusehen, dass die Reaktion



in wässriger Lösung zu einem stark basischen Sulfite führen würde.

Zur Darstellung einer normalen Lösung von Berylliumchlorid wurde die auf 7.98 g BeCl_2 berechnete Menge Berylliumhydroxyd in der erforderlichen Menge Salzsäure gelöst und auf 100 ccm verdünnt. In diese Lösung wurde bei gewöhnlicher Temperatur eine Auflösung von 12.57 g Natriumsulfit (berechnet auf Na_2SO_3) eingetragen und der sofort entstandene weisse, voluminöse Niederschlag nach dem Auswaschen und Trocknen analysiert.

0.3372 g Substanz lieferten 0.2417 g BaSO_4 , entsprechend 0.0827 g oder 24.52% SO_3 . Ein zweiter Versuch ergab aus 0.3332 g Substanz 0.2342 g BaSO_4 , entsprechend 0.0804 g oder 24.13% SO_3 .

0.2130 g Substanz verbrauchten 12.88 ccm $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung, entsprechend 0.051429 g oder 24.13% SO_3 .

Aus dem Filtrate der zweiten Schwefelsäurebestimmung wurde der Baryt entfernt, das Beryllium als Karbonat ausgefällt und als Oxyd gewogen. 0.3332 g lieferten 0.1345 g BeO , entsprechend 0.04877 g oder 14.64% Be.

Hieraus berechnet sich das Atomverhältnis $\text{Be}:\text{SO}_3 = 5.293:1$. Es war demnach ein stark basisches Salz entstanden.

Es wurden ferner normale Lösungen von Berylliumchlorid und Natriumsulfit in der Siedehitze zusammengegossen. Der deutlich

¹ ROSE, *Pogg. Ann.* **85**, 314 — ² *Ber. deutsch. chem. Ges.* **23**, 734.

auftretende Geruch nach schwefliger Säure zeigte auch hier die Bildung von basischem Salze an; der Niederschlag fiel etwas dichter aus, als bei der kalten Fällung. Die Analyse des trockenen Salzes ergab:

0.2072 g Substanz erforderten 12.06 ccm $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung, entsprechend 0.04815 g oder 23.24 % SO_3 ; 0.2353 g ebenso 13.71 ccm $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung, entspr. 0.05474 g oder 23.26 % SO_3 .

0.1449 g Substanz lieferten 0.098 g BaSO_4 , entsprechend 0.03363 g oder 23.20 % SO_3 .

0.2163 g Substanz ergaben 0.0898 g BeO , entsprechend 0.03256 g oder 15.05 % Be.

Das Atomverhältnis ist hier $\text{Be} : \text{SO}_3 = 5.698 : 1$. Die Abweichung dieser Zahl von der früher bei dem kalt gefällten Salze gefundenen ist so gering, daß man annehmen darf, es entstehe in kalter wie in siedender Lösung das gleiche Salz, das mithin wohl auch die Grenze der Basicität darstellt.

Das Mittel aus den Analysen stimmt genau auf die Formel $2\text{BeSO}_3 \cdot 9\text{Be}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:

	Berechnet		Gefunden
11Be	99.88	14.85 %	14.84 %
2 SO_3	159.72	23.75 "	23.75 "
18(OH)	305.28	45.38 "	—
6 H_2O	107.76	16.02 "	—
	672.64	100.00 "	

Die Angaben über Berylliumkarbonat in der Litteratur lassen erkennen, daß die Zusammensetzung der Niederschläge je nach den Versuchsbedingungen sehr wechselt. PARKMAN¹ erhielt durch Fällen einer Lösung von Berylliumsulfat mit Natriumkarbonat und Sammeln des Niederschlages ohne Auswaschen ein Salz der Zusammensetzung $3\text{BeO} \cdot \text{CO}_2$. Es ist dieses mit dem Atomverhältnis $\text{Be} : \text{CO}_3 = 3 : 1$ erheblich weniger basisch, als das von uns erhaltene Sulfit, was jedenfalls in den veränderten Versuchsbedingungen, namentlich dem Unterbleiben des Auswaschens, begründet ist.

Um vergleichbare Werte zu erhalten, stellten wir uns Berylliumkarbonat unter möglichst analogen Bedingungen dar, wie die beim Sulfit eingehaltenen. 7.89 g Berylliumchlorid und 28.6 g krystallisiertes Natriumkarbonat, je auf 100 ccm gelöst, wurden in der Weise zusammengebracht, daß die Sodalösung in die siedende Beryllsalzlösung eingegossen wurde. Unter reichlichem Entweichen von

¹ Journ. pr. Chem. 89, 118; Amer. J. science (Sill.) [2] 34, 321.

Kohlensäure schied sich ein voluminöser, weißer Niederschlag aus, der ausgewaschen und im Vacuum getrocknet wurde.

Die Bestimmung der Kohlensäure geschah gewichtsanalytisch; die hinterbleibende saure Lösung wurde auf 250 ccm verdünnt und in je 100 ccm dieser Flüssigkeit in zwei Versuchen das Beryllium bestimmt.

0.3554 g Substanz ergaben 0.0467 g CO₂, entsprechend 13.08% CO₂ oder 17.84% CO₃.

²/₃ der Lösung lieferten 0.0635 g BeO, entsprechend 0.02303 g Be, also 0.05757 g in 0.3554 g Substanz = 16.20% Be. In einem zweiten Versuche wurden 0.0645 g BeO, entsprechend 0.02339 g Be, berechnet aufs Ganze 0.05848 g oder 16.45% Be erhalten.

Das Atomverhältnis ist hier Be : CO₃ = 6.03 : 1; das Karbonat ist also noch etwas basischer, als das unter analogen Verhältnissen ausgefallene Sulfit. Die Zusammensetzung entspricht der Formel BeCO₃ · 5Be(OH)₂ · 3H₂O:

	Berechnet		Gefunden	
6Be	54.48	16.13%	16.20	16.45%
CO ₃	59.85	17.72 „	17.84	—
10(OH)	169.6	50.20 „	—	—
3H ₂ O	53.88	15.95 „	—	—
	337.81	100.00 „		

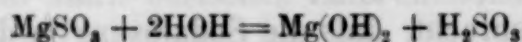
Magnesium.

Über neutrales Magnesiumsulfit liegen in der Litteratur verschiedene Angaben vor, die jedoch hinsichtlich des Wassergehaltes des krystallisierten Salzes etwas auseinandergehen. So erhielt MUSPRATT aus dem Karbonat und schwefliger Säure und Umkrystallisieren des ersten Niederschlages aus schwefliger Säure ein Salz MgSO₃ · 3H₂O; RAMMELSBERG² dagegen, der das ausgeschiedene Salz direkt analysierte, fand für dasselbe die Formel MgSO₃ · 6H₂O. RÖHRIG³ erhielt gleichfalls beide genannten Salze, dagegen nicht das von FOURCROY und VAUQUELIN beschriebene mit 4H₂O.

In allen Fällen entstand, wie bei der Art der Darstellung auch zu erwarten war, normales Salz. Dagegen war anzunehmen, daß bei der doppelten Umsetzung



infolge weiterer Zersetzung im Sinne der Gleichung



¹ Lieb. Ann. 50, 275.

² Pogg. Ann. 67, 250.

³ Journ. pr. Chem. [2] 37, 234.

ein basisches Salz entstünde, da das unter analogen Bedingungen gefällte Karbonat erheblich basisch ist.

24.6 g krystallisiertes Magnesiumsulfat und 12.6 g Natriumsulfit wurden je zum Liter gelöst und diese $\frac{1}{10}$ normalen Lösungen in der Kälte zusammengegossen. Die Flüssigkeit blieb zunächst klar, nach einigen Stunden schieden sich jedoch Krystalle aus, die nach 24 Stunden von der Mutterlauge getrennt und mit kaltem Wasser gewaschen wurden; nach dem Abpressen zwischen Filtrierpapier gelangten sie sofort zur Analyse.

0.8505 g Substanz gaben 0.9345 g BaSO_4 , entsprechend 0.3208 g oder 37.60% SO_3 .

Eine zweite, in gleicher Weise dargestellte und getrocknete Probe wurde gleichfalls analysiert:

0.2727 g Substanz verbrauchten 25.8 ccm $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung, entsprechend 0.10302 g oder 37.78% SO_3 .

0.8130 g lieferten 0.4295 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, entsprechend 0.0928 g oder 11.41% Mg.

Das Atomverhältnis in dem Salze ist $\text{Mg} : \text{SO}_3 = 1,006 : 1$, also das normale, und die Zusammensetzung diejenige des von RAMMELSBURG beschriebenen Salzes $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:

	Berechnet		Gefunden	
Mg	24.3	11.47%	—	11.41%
SO_3	79.86	37.68 „	37.60	37.78 „
$6\text{H}_2\text{O}$	107.76	50.85 „	—	—
	211.92	100.00 „		

Die Bildung eines basischen Salzes war von der Einwirkung von heissem Wasser auf das neutrale Salz zu erwarten. Es wurden daher etwa 3 g der zerriebenen Krystalle des letzteren mit 150 ccm Wasser längere Zeit gekocht. Das Salz hatte sich, noch ehe das Wasser ins Sieden kam, gelöst, nach etwa einer Viertelstunde jedoch fing die Lösung an, sich zu trüben, aber in so geringem Mafse, dafs sich auch nach längerem Stehen kaum ein Bodensatz zeigte. Dagegen hatten sich am nächsten Tage gröfsere durchsichtige Krystalle abgeschieden, deren Analyse ergab, dafs sie mit dem normalen Salze identisch waren.

0.4185 g Substanz erforderten 39.63 ccm $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung, entsprechend 0.15824 oder 37.81% SO_3 statt der von der Theorie verlangten 37.68%.

Es hatte also eine nachweisbare Bildung von basischem Salze nicht stattgefunden. Nunmehr wurde die Einwirkung von wenig heissem Wasser auf das normale Salz untersucht und zu diesem Zwecke 2 g des letzteren mit nur 5 ccm Wasser anhaltend erhitzt. Das Salz löste sich beim Erwärmen zunächst auf; sobald aber die

Flüssigkeit in lebhaftes Sieden geriet, entstand ein dichter, weißer Niederschlag, der sich rasch zu Boden setzte. Derselbe zeigte nach dem Abpressen zwischen Filtrierpapier und Trocknen über Schwefelsäure nur Spuren von Sulfat, dagegen liefs sich beim Erhitzen im trockenen Probierrohre ein Gehalt an Wasser erkennen. Die Analyse ergab:

0.1510 g Substanz verbrauchten 18.25 ccm $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung, entsprechend 0.07287 g oder 48.26% SO_3 ; 0.0980 g ebenso 11.85 ccm, entsprechend 0.04732 g oder 48.28% SO_3 .

0.6120 g Substanz gaben 0.4515 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, entsprechend 0.0976 g oder 15.94% Mg.

Eine nach dem gleichen Verfahren dargestellte zweite Probe ergab:

0.1865 g Substanz verbrauchten 22.80 ccm $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung, entsprechend 0.09104 g oder 48.81% SO_3 . 0.3445 g lieferten 0.2510 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, entsprechend 0.05425 g oder 15.77% Mg.

Wie das Atomverhältnis in diesem Salze, $\text{Mg}:\text{SO}_3 = 1.074:1$, zeigt, ist dasselbe schwach basisch geworden, doch ist der Gehalt an Hydroxyd hier noch so gering, dafs er sich durch eine einfachere Formel nicht ausdrücken läfst. Nunmehr wurde die Einwirkung gröfserer Mengen kochenden Wassers in der Weise untersucht, dafs je 100 ccm der normalen Lösungen von Magnesiumsulfat und Natriumsulfit gemischt und die Mischung in etwa 500 ccm kochenden Wassers mit Einhaltung der Vorsicht eingetragen wurde, dafs die Flüssigkeit nicht aus dem Sieden kam. Sie begann bald sich zu trüben und setzte nach etwa $\frac{1}{4}$ stündigem lebhaften Sieden einen weifsen Niederschlag ab, der nach dem Auswaschen erst im Exsiccator, dann bei 100° getrocknet wurde. Das Filtrat enthielt freie schwefelige Säure.

0.2130 g Substanz verbrauchten 28.15 ccm $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung, entsprechend 0.11240 g oder 52.77% SO_3 ; 0.1165 g ebenso 15.2 ccm, entsprechend 0.06169 g oder 52.95% SO_3 ; 0.1115 g ebenso 14.70 ccm, entsprechend 0.05870 g oder 52.64% SO_3 .

Ferner lieferten 0.3870 g Substanz 0.3420 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, entsprechend 0.07392 g oder 19.10% Mg.

Das Atomverhältnis zwischen Mg und SO_3 ist hier im Mittel 1.189:1, das Salz also merklich, wenn auch nicht stark basisch. Die Zusammensetzung wird durch die etwas komplizierte Formel $11\text{MgSO}_3 \cdot 2\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ recht genau wiedergegeben:

	Berechnet		Gefunden		
13Mg	315.9	19.06%		19.10%	
11SO ₃	878.46	53.00 „	52.77	52.95	52.64%
4(OH)	67.84	4.10 „			
22H ₂ O	395.12	23.84 „			
	1657.32	100.00 „			

Nach vorstehenden Versuchen ist also sowohl Temperatur als auch Menge des Wassers von entschiedenem Einfluß auf die Zusammensetzung des entstehenden Produktes. Das aus kalter Lösung zunächst angeschiedene normale Salz $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ geht beim Kochen mit wenig Wasser in ein kaum basisches über. Aus mäßig verdünnter Lösung scheidet es sich auch in der Wärme wieder normal und mit $6\text{H}_2\text{O}$ aus. Die Einwirkung von sehr viel heißem Wasser liefert dagegen ein ziemlich schwach basisches Salz. Auch RAMMELSBERG beobachtete beim Kochen des normalen Sulfites mit Wasser Trübung, hielt dieselbe aber für eine Ausscheidung von wasserfreiem Salz, während auch hier wohl eine Bildung von basischem Salze vorlag.

Beim Zusammenbringen von Magnesiumsulfat und Natriumkarbonat in molekularem Verhältnis entsteht in der Kälte ein Niederschlag der Zusammensetzung $5\text{MgO} \cdot 4\text{CO}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ oder $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, der beim anhaltenden Kochen mit Wasser in $4\text{MgO} \cdot 3\text{CO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} = 3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ übergeht, also gleichzeitig Kohlensäure und Wasser abgibt. Jedenfalls ist das entstehende Karbonat weit basischer, als das analog dargestellte Sulfit.

Calcium.

Für die Triade Ca, Sr, Ba war anzunehmen, daß bei der doppelten Umsetzung zwischen den löslichen Salzen dieser Metalle und Natriumsulfit nur normale Sulfite entstehen, da die analoge Reaktion mit Alkalikarbonat die normalen Karbonate liefert. Ist überhaupt die Fähigkeit zur Bildung basischer Sulfite vorhanden, so mußte sie sich am ersten beim Calcium zeigen, da dieses von den genannten drei Metallen das am schwächsten basische ist.

Bei der Reaktion



fällt ein weißer Niederschlag, der, wie angenommen wird, aus normalem Calciumsulfit besteht. MUSPRATT¹ gewann durch Lösen desselben in schwefliger Säure und Eindunsten Krystalle von der Zu-

¹ Lieb. Ann. 50, 274.

sammensetzung $\text{CaSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, RAMMELBERG¹ solche der Formel $2\text{CaSO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ oder $\text{CaSO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$; RÖHRIG² erhielt durch Behandeln von Calciumkarbonat mit schwefliger Säure ebenfalls $\text{CaSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, das bei 80° 1½ Mol. Wasser verlor.

Die Bildung eines basischen Salzes liefs sich namentlich aus verdünnter heißer Lösung erwarten. 21.8 g krystallisiertes Calciumchlorid ($\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) und 12.58 g Natriumsulfit wurden je auf 1 l gelöst und die so erhaltenen $\frac{1}{10}$ normalen Lösungen siedend zusammengegossen. Der ausfallende weifse Niederschlag setzte sich rasch ab und liefs sich leicht vollständig auswaschen.

0.3713 g lieferten 0.1622 g CaO, entsprechend 0.11585 g oder 31.20% Ca, und 0.6713 g BaSO_4 , entsprechend 0.2304 g oder 62.05% SO_3 .

Hiernach hatte sich das von RAMMELBERG beschriebene normale Sulfit mit $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ gebildet.

	Berechnet für $\text{CaSO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$		Gefunden
Ca	39.91	31.00%	31.20%
SO_3	79.86	62.03 "	62.05 "
$\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	8.98	6.97 "	
	128.75	100.00 "	

Das Atomverhältnis ist $\text{Ca}:\text{SO}_3 = 1:1$, es entstand also, wie nach Analogie des Karbonates vorauszusehen war, kein basisches Sulfit.

Strontium.

RAMMELBERG³ stellte Strontiumsulfit dar durch doppelte Umsetzung zwischen Strontiumchlorid und Natriumsulfit. Das so erhaltene Salz zeigte nach dem Trocknen im Wasserbade statt des berechneten Gehaltes von 61.74% SrO nur einen solchen von 60.85%, enthielt also wohl noch Wasser. MUSPRATT⁴ dagegen giebt an, dafs es, aus schwefligsaurer Lösung krystallisiert, nach dem Trocknen über Schwefelsäure kein Wasser mehr enthalte. Ebenso erhielt RÖHRIG⁵ aus einer Lösung des Sulfits in schwefliger Säure krystallinische Körner der wasserfreien Verbindung SrSO_3 .

Entsprechend der Umsetzungsgleichung



¹ Pogg. Ann. 67, 249. — ² Journ. pr. Chem. [2] 37, 230.

³ Pogg. Ann. 67, 24. ⁴ Lieb. Ann. 50, 273.

⁵ Journ. pr. Chem. [2] 37, 232.

wurden 28.3 g krystallisiertes Strontiumnitrat und 12.6 g Natriumsulfit zu je 100 ccm gelöst und diese normalen Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur zusammengegossen. Das ausfallende schwere, blendend weisse Krystallpulver gab auch nach dem Trocknen über Schwefelsäure im Vacuum beim Erhitzen im Rohre einen deutlichen Anflug von Wasser. Die Analyse ergab:

0.2008 g Substanz verbrauchten 22.77 ccm $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung, entsprechend 0.09096 g oder 45.28% SO_3 ; 0.3652 g ebenso 41.45 ccm, entsprechend 0.16551 g oder 45.32% SO_3 ; 0.2544 g ebenso 28.96 ccm Jodlösung, entsprechend 0.11564 g oder 45.45% SO_3 .

Zur Bestimmung des Strontiums wurde die Substanz mit Brom und Salzsäure oxydiert und das Strontium durch Zusatz von Schwefelsäure und Alkohol als Sulfat gefällt. 0.9773 g Substanz lieferten 1.0227 g SrSO_4 , entsprechend 0.4876 g oder 49.89% Sr.

Das Atomverhältnis ist im Mittel $\text{Sr} : \text{SO}_3 = 1.006 : 1$, es ist das Salz also, wie zu erwarten war, normal. Rechnet man den Rest von 4.76% als Wasser, so stimmt die Zusammensetzung des Salzes sehr befriedigend auf die Formel $\text{SrSO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$:

	Berechnet		Gefunden
Sr	87.3	49.56 %	49.89 %
SO_3	79.86	45.34 "	45.35 "
$\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	8.98	5.10 "	
	176.14	100.00 "	

Hiernach entspricht es also in seinem Wassergehalte dem Calciumsulfit $\text{CaSO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.

2 g des Salzes wurden nun mit 500 ccm Wasser etwa eine halbe Stunde gekocht; das Filtrat bläute sich nach Zusatz von Jodzinkstärkelösung durch wenige Tropfen $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung, ein Beweis, daß keine nennenswerte Abspaltung von schwefliger Säure stattgefunden hatte; in der That zeigte das Salz den gleichen Gehalt an dieser, wie vorher.

0.2554 g Substanz verbrauchten 29.05 ccm $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung, entsprechend 0.11600 g oder 45.42% SO_3 .

Endlich wurden $\frac{1}{10}$ n-Lösungen siedend zusammengebracht. Auch hier fiel ohne Freiwerden von schwefliger Säure das gleiche wasserhaltige Salz, wie zuvor.

0.3156 g Substanz verbrauchten 35.85 ccm $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung, entsprechend 0.14315 g oder 45.36% SO_3 ; 0.2075 g ebenso 23.6 ccm, entsprechend 0.09424 g oder 45.41% SO_3 .

Zur Bestimmung des Strontiums wurde das Salz diesmal einfach mit Schwefelsäure abgeraucht und der Rückstand geglüht. 0.5058 g Substanz lieferten 0.5372 g SrSO_4 , entsprechend 0.2561 g oder 50.63% Sr.

Die Fällung aus normaler kalter, sowie aus $\frac{1}{10}$ normaler siedender Lösung liefert also stets das normale Sulfit $\text{SrSO}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$, und dieses bleibt auch beim anhaltenden Sieden mit viel Wasser unverändert.

Baryum.

Obgleich angenommen werden durfte, daß bei der Umsetzung



nur das normale Sulfit des Baryums entsteht, wurde dieselbe doch der Vollständigkeit halber auf ihren Verlauf geprüft.

Da hier ein Gehalt des Natriumsulfits an Sulfat sehr störend auf das Resultat der Analyse wirken mußte, wurden größere Krystalle des Präparates mit ausgekochtem destilliertem Wasser abgespült und so zur Herstellung der Lösungen verwendet. Dieselben zeigten, mit Salzsäure und Chlorbaryum versetzt, eine kaum wahrnehmbare Trübung von Baryumsulfat.

Zur Herstellung normaler Lösungen wurden 24.35 g krystallisiertes Chlorbaryum und 12.58 g Natriumsulfit auf je 100 ccm gelöst; beim Zusammengießen in gewöhnlicher Temperatur fiel sofort ein schwerer weißer Niederschlag, der nach dem Auswaschen in verdünnter Salzsäure nahezu klar löslich war, ein Beweis, daß eine erhebliche Oxydation zu Sulfat nicht stattgefunden hatte. Nach dem Trocknen im Röhrchen erhitzt, lieferte das Salz einen Anflug von Feuchtigkeit.

1.0797 g Substanz wurden mit Wasser übergossen und mit bromhaltiger Salzsäure erhitzt. Das Filtrat vom entstandenen Baryumsulfat zeigte weder einen Gehalt an Baryum, es konnte also kein basisches Salz entstanden sein, noch einen solchen an Schwefelsäure; es enthielt also das Salz kein mitgerissenes Alkalisulfit, vielmehr mußte es normales Baryumsulfit sein. Der Niederschlag von Baryumsulfat wog 1.1182 g, diese entsprechen 0.65582 g oder 62.16% Ba und 0.38285 g oder 36.28 % SO_3 .

	Berechnet		Gefunden
	für BaSO_3		
Ba	136.90	63.15%	62.16%
SO_3	79.86	36.85 „	36.28 „
	216.76	100.00 „	98.44 „

Der Rest von 1.56 % ist Wasser, das, wie MUSPRATT¹ annimmt, mechanisch zurückgehalten wird. Die Formel $\text{BaSO}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ würde erheblich mehr, nämlich 3,98 %, Wassergehalt verlangen.

¹ Lieb. Ann. 50, 273.

Das neutrale Salz (etwa 3 g) wurde nun eine halbe Stunde mit etwa 500 ccm Wasser gekocht. Eine Probe des feuchten Niederschlages lieferte bei der Oxydation mit Brom und Salzsäure ein von Baryum und Schwefelsäure freies Filtrat, es war also das Salz normal wie zuvor. Gleich dem Calcium- und Strontiumsalz fällt das Baryumsulfit stets normal.

Familie II., Gruppe B: Zn, Cd, Hg.

Zink.

Vor etwa zwei Jahren wurde in einer Abhandlung über basische Zinksulfite gezeigt,¹ daß die Wechselwirkung zwischen Zinksulfit und Natriumsulfit je nach der Konzentration und Temperatur in verschiedener Weise verläuft. Die Ergebnisse der Untersuchung waren im wesentlichen die folgenden:

1. In normaler Lösung und bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt die Reaktion entsprechend der Umsetzungsgleichung



und man erhält normales Zinksulfit, $\text{ZnSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (auch mit $2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$).² Das gleiche Salz scheidet sich allmählich aus einem Gemisch der $\frac{1}{10}$ normalen Lösungen bei sehr niedriger Temperatur ($2-3^\circ$) aus.

2. Aus dem Gemisch der normalen Lösungen fällt in der Siedehitze ein basisches Salz, das annähernd der Formel $\text{ZnSO}_3 \cdot \text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (genauer $8 \text{ ZnSO}_3 \cdot 7 \text{ Zn}(\text{OH})_2 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$) entspricht. Das Atomverhältnis $\text{Zn}:\text{SO}_3$ in dem Salze ist 1.872:1.

3. Beim Zusammenbringen von Zinksulfat und Natriumsulfit in zehntelnormaler Lösung bei mittlerer Temperatur oder in der Wärme, ebenso beim Erhitzen verdünnter Zinksulfitlösungen für sich oder beim Verdünnen konzentrierter mit viel Wasser fällt ein sehr voluminöser Niederschlag eines basischen Zinksulfits mit dem Atomverhältnis 2.602:1, dessen Zusammensetzung annähernd der Formel $2 \text{ ZnSO}_3 \cdot 3 \text{ Zn}(\text{OH})_2$ (genauer $5 \text{ ZnSO}_3 \cdot 8 \text{ Zn}(\text{OH})_2$) entspricht. Das gleiche basische Salz entsteht auch beim andauernden Kochen des normalen und des unter 2 erwähnten basischen Salzes; es ist analog dem gewöhnlichen basischen Zinkkarbonat $2 \text{ ZnCO}_3 \cdot 3 \text{ Zn}(\text{OH})_2$ zusammengesetzt.

¹ K. SEUBERT, *Arch. der Pharm.* [1891] **229**, 316.

² Diese von RAMMELSBERG angegebene Formel wird auch von RÖHRIG (*Journ. pr. Chem.*, (2) **37**, 236) bestätigt.

Kadmium.

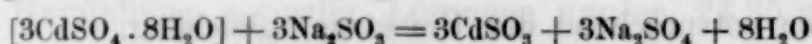
Da Kadmiumkarbonat, wie es auf Zusatz von Alkalikarbonaten zu Kadmiumsalzlösungen gefällt wird, normal¹ oder doch nahezu normal² ist, so war anzunehmen, daß bei der analogen Reaktion



das normale Kadmiumsulfid gebildet wird.

Über dieses liegen ältere Angaben vor,³ wonach es sowohl wasserfrei, als auch von der Zusammensetzung $\text{CdSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in krystallisiertem Zustande erhalten werden kann. Doch geschah die Darstellung der in den genannten Abhandlungen beschriebenen Präparate stets bei Überschuß von schwefliger Säure, also unter Bedingungen, welche die Bildung von normalem Salz begünstigen mußten; die Zusammensetzung des bei der doppelten Umsetzung entstehenden Niederschlages ist anscheinend noch nicht untersucht worden.

Entsprechend der Gleichung



wurden $\frac{1}{30}$ Mol.-Gew. oder 25.54 g krystallisiertes Kadmiumsulfat und $\frac{1}{10}$ Mol.-Gew. Natriumsulfid (12.58 g) zu je 100 ccm gelöst und diese normalen Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur vereinigt. Es entstand zunächst eine durchscheinende, kleisterähnliche Fällung, die aber beim kräftigen Durchschütteln undurchsichtig weiß wurde und sich schließlich in ein körnig krystallinisches Pulver verwandelte. Dasselbe wurde nach dem Auswaschen im Vacuum getrocknet.

0.2295 g Substanz erforderten 21.37 ccm $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung, entsprechend 0.08533 g oder 37.18% SO_3 ; 0.2650 g ebenso 24.62 ccm, entsprechend 0.09831 g oder 37.09% SO_3 ; 0.2020 g ebenso 18.70 ccm, entsprechend 0.07467 g oder 36.96% SO_3 . Das Kadmium wurde aus der salzsauren Lösung als Karbonat gefällt und als Oxyd gewogen. 1.7917 g Salz lieferten 0.9940 g CdO, entsprechend 0.8697 g oder 48.55% Cd.

Das Atomverhältnis in dem Niederschlage ist $\text{Cd}:\text{SO}_3 = 1:1.06$; es liegt also ein normales Salz vor; der geringe Mehrgehalt an schwefliger Säure rührt wohl von einer Beimengung an einem Natriumdoppelsulfid her.

Die Zusammensetzung des Salzes entspricht annähernd der Formel $\text{CdSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:

¹ LEFORT, *Jahresb.* 1847/48, 436. — ² H. ROSE, *Lieb. Ann.* 84, 212.

³ RAMMELSBERG, *Pogg. Ann.* 67, 255; MUSPRATT, *Lieb. Ann.* 64, 242; FORDOS UND GÉLIS, *Compt. rend.* 16, 1070; *Journ. pr. Chem.* [1] 29, 288; RÖHRIG, *Journ. pr. Chem.* [2] 37, 237.

	Berechnet		Gefunden
Cd	111.7	49.10%	48.55%
SO ₃	79.86	35.10 "	37.08 "
2H ₂ O	35.92	15.80 "	—
	227.48	100.00 "	

Das normale Sulfit wurde nun mit einer größeren Menge Wasser gekocht, wobei ein Geruch nach schwefliger Säure nicht auftrat. Nach dem Auswaschen wurde es zwischen Filtrierpapier stark geprefst und ohne weiteres Trocknen sofort der Analyse unterworfen.

0.3351 g Salz verbrauchten 33.75 ccm $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung, entsprechend 0.13476 g oder 40.22% SO₃; 0.4310 g lieferten nach der Oxydation 0.5054 g BaSO₄, entsprechend 0.1734 g oder 40.24% SO₃.

Aus 0.4610 g wurden 0.2885 g CdO erhalten, entsprechend 0.2524 g oder 54.76% Cd.

Das Atomverhältnis Cd : SO₃ ist hier 1 : 1.02, das Salz ist demnach normal geblieben, und zwar lag vermutlich schon das wasserfreie Sulfit vor, denn der Rest von 5% entfällt wohl nur auf anhaftende Feuchtigkeit.

Es wurden ferner die normalen Lösungen in der Weise zusammengegossen, daß die Lösung des Natriumsulfits der in fortwährendem Sieden erhaltenen Kadmiumsulfatlösung zugefügt wurde. Auch hier schied sich das Salz erst gallertartig aus und wurde erst später pulverig und schwer. Es wurde mit heißem Wasser ausgewaschen und im Exsiccator getrocknet.

0.2487 g Substanz erforderten 25.93 ccm $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung, entsprechend 0.10354 g oder 41.63% SO₃.

0.5591 g lieferten 0.6034 g CdSO₄, entsprechend 0.3248 g oder 58.10% Cd; 0.6378 g gaben 0.6873 g CdSO₄, entsprechend 0.3699 g oder 58.01% Cd.

Das Atomverhältnis ist hier Cd : SO₃ = 0.9971 : 1, das Salz also normal, und seine Zusammensetzung entspricht der Formel des wasserfreien Sulfits CdSO₃:

	Berechnet		Gefunden	
Cd	111.7	58.32%	58.10	58.01%
SO ₃	79.86	41.68 "	41.63	
	191.56	100.00 "	99.73	

Es wird also stets das normale Kadmiumsulfit gebildet, in der Kälte mit 2H₂O, bei der Fällung aus heißer Lösung oder beim Kochen des wasserhaltigen Salzes mit heißem Wasser aber das wasserfreie Salz.

Die Zusammensetzung der von uns erhaltenen Salze ist die gleiche, wie jene der von den früheren Autoren auf anderem Wege erhaltenen Kadmiumsulfite.

Quecksilber.

Normales Merkurokarbonat, Hg_2CO_3 , wird nach den Angaben von SETTERBERG¹ durch Fällen von Merkuronitratlösungen mit Alkalibikarbonat erhalten, während der durch normales Kaliumkarbonat entstehende gelbe Niederschlag wahrscheinlich etwas basisch ist. Aus Quecksilberoxydsalzlösungen fallen die Bikarbonate der Alkalien dunkelbraunes basisches Merkurikarbonat $3\text{HgO} \cdot \text{CO}_2$ ($= \text{HgCO}_3 \cdot 2\text{HgO}$), die normalen Alkalikarbonate aber einen ockerfarbenen Niederschlag von $4\text{HgO} \cdot \text{CO}_2$ ($= \text{HgCO}_3 \cdot 3\text{HgO}$).² Es war hiernach zu erwarten, daß Quecksilberoxydsalze bei der Umsetzung mit Natriumsulfit ein normales Merkurosulfit, die Oxydsalze aber ein normales oder auch basisches Merkurisulfit liefern würden.

Ein saures Merkurosulfit von der Zusammensetzung $2\text{Hg}_2\text{SO}_3 \cdot \text{SO}_2$ oder auch $3\text{Hg}_2\text{SO}_3 \cdot \text{SO}_2$ hat RAMMELSBERG³ durch Einwirkung von Schwefeldioxyd auf in Wasser suspendiertes Quecksilberoxyd als weißes pulveriges Salz erhalten, das aber schon beim Trocknen graubraun wird und unter Abgabe von schwefliger Säure in Quecksilber und Merkurosulfat zerfällt.

Unsere Versuche, aus Merkuronitrat und Natriumsulfit nach der Gleichung



das normale Merkurosulfit zu erhalten, führten nicht zum Ziele, da sofort Zerfall unter teilweiser Reduktion zu Metall eintrat.

Hinsichtlich des Merkurisulfits wird angegeben,⁴ daß aus einer neutralen oder basischen Lösung von Merkurinitrat durch Alkalisulfit ein weißer Niederschlag gefällt wird, dessen Zusammensetzung zwischen HgSO_3 und $\text{HgSO}_3 \cdot \text{HgO}$ liegt; der Niederschlag sei jedoch schwer rein zu erhalten und sehr unbeständig. Das normale Merkurisulfit scheint löslich zu sein; ebenso sind in Wasser löslich die Doppelsalze desselben mit Alkalisulfiten, so diejenigen des Natriumsulfits von der Formel $\text{HgSO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $2\text{HgSO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Beim Zusammengießen der normalen Lösungen von Quecksilberchlorid und Natriumsulfit (27.03 g, bzw. 12.58 g in je 100 cm) blieb die Flüssigkeit klar, auf Zusatz von Alkohol jedoch schied sich ein weißes schweres Salz aus, das mit Alkohol gewaschen und im Exsiccator getrocknet wurde. Die Analyse ergab, daß nicht das

¹ *Pogg. Ann.* **19**, 59; vgl. auch H. ROSE, *Pogg. Ann.* **53**, 117.

² SETTERBERG, *Pogg. Ann.* **19**, 60; MILLON, *Ann. Chim. Phys.* [3] **19**, 368.

³ *Pogg. Ann.* **67**, 504.

⁴ PÉAN DE ST. GILLES, *Compt. rend.* **34**, 905; *Lieb. Ann.* **84**, 264.

normale Merkurisulfit, sondern im wesentlichen das Doppelsalz desselben mit Natriumsulfit, d. h. das Natriumsalz der Quecksilbersulfosäure¹ vorlag.

0.2236 g erforderten 19.3 ccm $\frac{1}{10}N$ -Jodlösung, entsprechend 0.07707 g oder 34.46% SO_3 ; 0.2265 g ebenso 20.88 ccm, entsprechend 0.08324 g oder 36.75% SO_3 .

Die Differenz zwischen beiden Bestimmungen weist darauf hin, daß störende Nebenreaktionen mit unterliefen.

Das Quecksilber wurde als Sulfid gefällt und gewogen, im Filtrate das Natrium als Sulfat bestimmt. 0.4330 g Substanz lieferten 0.2481 g HgS , entsprechend 0.21387 g oder 49.39% Hg , und 0.1404 g Na_2SO_4 , entsprechend 0.0455 g oder 10.51% Na .

Es mag dahingestellt bleiben, ob das Salz wasserfrei oder mit 1 Mol. H_2O vorlag; die Zahlen der Analyse sprechen teils für die eine, teils für die andere, gewöhnlich angegebene Formel:

	Berechnet		Gefunden
	für $Hg(SO_3)_2Na_2$	für $Hg(SO_3)_2Na_2 \cdot H_2O$	
Hg	49.27	47.19%	49.39%
$2SO_3$	39.39	37.65 "	36.75 "
$2Na$	11.34	10.86 "	10.51 "
H_2O	—	4.30 "	—
	100.00	100.00 "	

Beim Erhitzen der Lösungen trat weitergehende Zersetzung unter Abscheidung von Quecksilber ein.

Jedenfalls verhindert die Bildung der eigentümlichen Salze der quecksilberschwefligen Säure die Darstellung eines einfachen normalen Merkurisulfits auf dem erwähnten Wege.

Familie III, Gruppe A: (B), Al, (Sc, Y, La, Yb).

Aluminium.

Aus einer Lösung von Thonerdehydrat in schwefliger Säure erhielt GOUGGINS² ein basisches Aluminiumsulfit der Formel $Al_2O_3 \cdot SO_2 \cdot 4H_2O$ oder wohl besser $Al_2(SO_3)(OH)_4 \cdot 2H_2O$. Die Existenz dieser Verbindung wurde sodann von MÜSPRATT³ und neuerdings von RÖHRIG⁴ bestätigt. Über die Zusammensetzung des durch doppelte Umsetzung gebildeten Sulfits liegen anscheinend keine bestimmten Angaben vor.

Entsprechend der Umsetzungsgleichung



¹ Vgl. BARTH, *Zeitschr. physik. Chem.* 9, 192.

² *Lieb. Ann.* 45, 132. — ³ *Lieb. Ann.* 50, 292.

⁴ *Journ. pr. Chem.* [2] 37, 238.

wurden zur Darstellung von $\frac{1}{10}$ normalen Lösungen 2.4 g krystallisiertes Aluminiumchlorid (Mol. - Gew. für $\text{Al}_2\text{Cl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O} = 481.82$) und 18.9 g Natriumsulfit zu je 50 ccm gelöst und die Lösungen in der Kälte zusammengegossen. Unter reichlicher Entwicklung von schwefliger Säure entstand ein weißer, gelatinöser Niederschlag, der mit kaltem Wasser gewaschen und im Vacuum getrocknet wurde. Da er stark zu Oxydation neigte, mußte er sofort nach dem Trocknen analysiert werden.

0.2568 g des Salzes ergaben 0.1107 g Al_2O_3 , entsprechend 0.0587 g oder 22.86% Al.

Aus dem Filtrate wurden 0.2013 g BaSO_4 erhalten, entsprechend 0.0691 g oder 26.70% SO_3 .

Das Atomverhältnis ist $\text{Al} : \text{SO}_3 = 2.56 : 1$ statt $2 : 3$ oder $0.667 : 1$, wie es ein normales Aluminiumsulfit erfordert, oder $2 : 1$, wie in dem von GOUGGINGSBERG beschriebenen Salze.

Der Versuch wurde mit gleichen Mengen der normalen Lösungen wiederholt, doch wurden dieselben jetzt kochend zusammengegossen. Der ebenfalls sehr voluminöse Niederschlag wurde nach dem Waschen mit heißem Wasser im Vacuum getrocknet. Seine Analyse ergab:

0.2163 g Substanz lieferten 0.0939 g Al_2O_3 , entsprechend 0.0499 g oder 23.07% Al, und 0.1615 g BaSO_4 , entsprechend 0.0554 g oder 25.61% SO_3 .

Das Ergebnis weicht nicht wesentlich von jenem der Analyse des kalt gefällten Salzes ab; das Atomverhältnis $\text{Al} : \text{SO}_3$ ist hier $2.66 : 1$, also fast genau viermal so groß, als das normale $0.667 : 1$. Die Zusammensetzung des Niederschlages entspricht der Formel $\text{Al}_2(\text{SO}_3)_3 \cdot 3\text{Al}_2(\text{OH})_6 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$:

	Berechnet		Gefunden
8Al	216.32	23.44 %	23.07 %
3SO ₃	239.58	25.96 „	25.61 „
18(OH)	305.28	33.08 „	—
9H ₂ O	161.64	17.52 „	—
	922.82	100.00 „	

Über Karbonate des Aluminiums finden sich nur wenige bestimmtere Angaben. Nach PARKMAN¹ fällt beim Eintropfen von Alaunlösung in Natriumkarbonatlösung in der Kälte ein Niederschlag, der auf 1 Mol. Al_2O_3 1 Mol. CO_2 enthält, also dem oben erwähnten Sulfit von GOUGGINGSBERG entspricht; erwähnt wird jedoch die Veränderlichkeit der Zusammensetzung mit der Konzentration, was auch LANGLOIS² hervorhebt.

¹ Amer. J. science (Sill.) [2] **34**, 324; Jahresber. 1862, 50.

² Lieb. Ann. **100**, 374.

Es erschien daher zweckmäßig, den Verlauf der Reaktion



für verschiedene Konzentrationen zu untersuchen.

4.8 g krystallisiertes Aluminiumchlorid und 8.5 g krystallisiertes Natriumkarbonat wurden auf je 100 ccm gelöst und die $\frac{1}{10}$ normalen Lösungen bei Zimmertemperatur zusammengegossen; der gelatinöse Niederschlag wurde bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen und im Vacuum getrocknet. Die Analyse ergab:

0.4630 g Substanz lieferten 0.0527 g oder 11.38% CO_2 , entsprechend 15.52% CO_3 . Die Lösung wurde auf 250 ccm verdünnt und in zwei Versuchen in je 50 ccm die Thonerde bestimmt. Es wurden so erhalten 0.0476 g und 0.0468 g Al_2O_3 , entsprechend 0.0253 g und 0.0249 g Al, woraus sich 27.32%, bzw. 26.89% Al berechnen.

Das Atomverhältnis Al : CO_3 ist hier 3.865 : 1, statt 0.667 : 1, im (hypothetischen) normalen Karbonat, es ist der Niederschlag also annähernd sechsfach basisch. Seine Zusammensetzung läßt sich durch die Formel $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 5\text{Al}_2(\text{OH})_6 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ oder auch $\text{AlCO}_3(\text{OH}) \cdot 3\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ wiedergeben:

	Berechnet		Gefunden	
12Al	324.48	27.62%	27.32	26.89%
3 CO_3	179.55	15.29 „	15.52	—
30(OH)	508.80	43.33 „	—	—
9 H_2O	161.64	13.76 „	—	—
	1174.47	100.00 „		

Es wurden ferner halbnormale Lösungen in der Kälte gemischt. Unter lebhaftem Aufbrausen von Kohlensäure entstand wie zuvor eine gallertige Fällung, die ausgewaschen und getrocknet wurde.

0.6575 g gaben 0.1205 g oder 18.33% CO_2 , entsprechend 24.99% CO_3 . Je $\frac{1}{5}$ der Lösung lieferte 0.0502 g und 0.0495 g Al_2O_3 , entsprechend 0.02425 g und 0.02391 g Al oder 18.44, bzw. 18.18% Al.

Das Atomverhältnis ist hier Al : $\text{CO}_3 = 1.622 : 1$, statt 0.667 : 1, das Salz also annähernd $2\frac{1}{2}$ fach basisch; seine Zusammensetzung entspricht etwa der Formel $2\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 3\text{Al}_2(\text{OH})_6 \cdot 28\text{H}_2\text{O}$:

	Berechnet		Gefunden	
10Al	270.4	18.81%	18.44	18.18%
6 CO_3	359.1	24.98 „	24.99	—
18(OH)	305.28	21.23 „	—	—
28 H_2O	502.88	34.98 „	—	—
	1437.66	100.00 „		

Das aus $\frac{1}{10}$ normaler Lösung kalt gefällte Aluminiumkarbonat ist also sechsfach basisch, das analog dargestellte Sulfit dagegen nur vierfach basisch.

Gruppe B: (Ga, Jn), Tl.

Thallium.

Da das normale Thalliumkarbonat Tl_2CO_3 gleich den Karbonaten der Alkalien in Wasser löslich ist, so war anzunehmen, daß auch die Reaktion



das normale Sulfit liefern würde.

Das Thallosulfit wurde zuerst von RÖHRIG¹ beschrieben, der es aus Thalliumoxydul, bezw. Thalliummetall und schwefliger Säure erhielt.

Wir stellten dasselbe durch doppelte Umsetzung im Sinne obiger Gleichung dar und haben hierüber, sowie über die wesentlichen Eigenschaften des Niederschlages schon früher berichtet.²

20 g Thallosulfat wurden unter Erwärmen in 80 ccm Wasser gelöst und hierzu eine Auflösung von 13 g 40%igem Natriumsulfit in 40 ccm Wasser gegeben. Der nach wenigen Augenblicken sich abscheidende feinkörnige Niederschlag wurde mit Weingeist gewaschen und im Vacuum getrocknet.

Die Analysen³ ergaben, daß in der That das normale Thalliumsulfit vorlag:

	Berechnet			Gefunden	
Tl_2	407.40	83.61 %	82.93	83.02	83.29 %
SO_3	79.86	16.39 „	16.86		
	487.26	100.00 „	99.79		

Das Atomverhältnis in dem Salze ist $\text{Tl} : \text{SO}_3 = 1.930 : 1$, also nahezu 2 : 1.

Auch beim anhaltenden Kochen mit Wasser trat kein Geruch nach schwefliger Säure auf, der die Bildung eines basischen Salzes angezeigt hätte, die übrigens von vornherein kaum anzunehmen war.

Familie IV. Gruppe B: (Ge), Sn, Pb.

Zinn.

Hier kamen nur die Verbindungen des Zinnoxiduls in Betracht. Die Angaben über Stannosulfite aus älterer Zeit⁴ sind sehr un-

¹ Journ. pr. Chem. [2] 37, 229.

² Diese Zeitschrift 2, 434; die Mitteilung von RÖHRIG, die sich in seiner Abhandlung: „Revision einiger älterer Angaben über schweflige Salze“ findet, war uns damals leider entgangen.

³ Die Einzeldaten derselben s. a. a. O.

⁴ Vgl. MUSPRATT, Lieb. Ann. 50, 284; BERTHIER, Pogg. Ann. 7, 81.

genügend; später hat RÖHRIG¹ durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Zinnhydroxydul eine Anzahl von basischen Stannosulfiten dargestellt, die auf je 2SO_3 5 bis 11 Atome Zinn enthalten, also stark basisch sind. Auf Zusatz von Zinnchlorür zu einer Lösung von Alkalisulfit erhielt er einen grauweißen Niederschlag eines basischen Sulfits, das er jedoch nicht näher untersuchte.

Entsprechend der Umsetzungsgleichung



lösten wir 9.5 g wasserfreies Zinnchlorür und 6.3 g Natriumsulfit zu je 50 ccm und brachten diese normalen Lösungen in der Kälte in der Weise zusammen, daß die Zinnchlorürlösung in die Lösung des Natriumsulfits eingegossen wurde. Unter Auftreten eines schwachen Geruches nach schwefliger Säure fiel ein weißer Niederschlag, der ausgewaschen und im Vacuum getrocknet wurde, jedoch infolge von Oxydation stets etwas Sulfat enthielt.

Zur Bestimmung des Zinns wurde das Salz mit bromhaltiger Salzsäure oxydiert, das Zinn durch Ammoniumnitrat als Stannihydroxyd gefällt und als Zinnoxid gewogen. Die schweflige Säure konnte nur durch Kochen des Salzes mit Natriumkarbonat, Oxydation des in dem Filtrate enthaltenen Sulfits zu Sulfat und Fällung der Schwefelsäure als Baryumsulfat genügend genau bestimmt werden.

0.3435 g Substanz gaben 0.3848 g BaSO_4 , entsprechend 0.13209 g oder 38.45 % SO_3 .

0.4952 g Substanz lieferten 0.3781 g SnO_2 , entsprechend 0.2973 g oder 60.03 % Sn.

Hieraus ergibt sich das Atomverhältnis $\text{Sn} : \text{SO}_3 = 1.062 : 1$, das Salz ist also annähernd normales wasserfreies Stannosulfit; seine Zusammensetzung entspricht der Formel $16\text{SnSO}_3 \cdot \text{Sn}(\text{OH})_2$:

	Berechnet		Gefunden
17Sn	1995.80	60.34 %	60.03 %
16SO ₃	1277.76	38.63 "	38.45 "
2(OH)	33.92	1.03 "	—
	3307.48	100.00 "	

In gleicher Weise wurden nun auch normale Lösungen von Zinnchlorür und Natriumkarbonat (3.8 g SnCl_2 und 5.72 g $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ auf je 20 ccm gelöst) zusammengebracht. Der unter starker Kohlensäureentwicklung ausgeschiedene weiße Niederschlag wurde ausgewaschen und getrocknet. Die Analyse ergab:

¹ Journ. pr. Chem. [2] 37, 248.

0.9345 g Substanz enthielten 0.0148 g CO_2 , entsprechend 0.0202 g oder 2.16 % CO_2 .

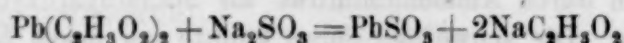
Aus je $\frac{1}{5}$ der entstandenen Lösung wurden erhalten 0.1959 g, bzw. 0.1946 g SnO_2 , oder, aufs Ganze berechnet, 0.9795 g und 0.9730 g SnO_2 , entsprechend 0.7706 g und 0.7656 g Sn, oder 82.46 %, bzw. 81.93 % Sn.

Hieraus berechnet sich das Atomverhältnis $\text{Sn} : \text{CO}_2 = 19.4 : 1$, es ist demnach vorwiegend Zinnhydroxydul ausgefallen.¹

Blei.

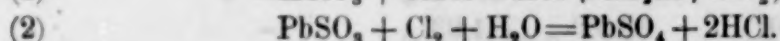
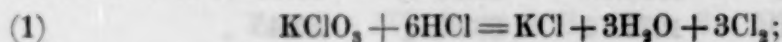
Bekanntlich geben Bleisalzlösungen mit den Karbonaten des Kaliums und Natriums Niederschläge, die nicht das normale Bleikarbonat PbCO_3 , sondern je nach Temperatur und Konzentration mehr oder weniger basische Salze darstellen. Dagegen liefert die entsprechende Umsetzung mit Alkalisulfiten in der That das normale Bleisulfit, PbSO_3 .² Unsere Versuche sollten entscheiden, ob dies durchweg der Fall ist, oder ob nicht unter besonderen begünstigenden Bedingungen auch basische Bleisulfite entstehen können.

Entsprechend der Umsetzungsgleichung



wurden 37.8 g krystallisierter Bleizucker und 12.58 g Natriumsulfit auf je 100 ccm gelöst und die normalen Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur zusammengegossen. Um eine Beimischung von Sulfat möglichst zu vermeiden, waren die Krystalle des Natriumsulfits vorher mit luftfreiem Wasser abgspült worden. Der schwere, weiße Niederschlag wurde nach dem Auswaschen im Vacuum getrocknet.

Die direkte jodometrische Bestimmung der schwefligen Säure erwies sich als unsicher, da die Blaufärbung der Stärke nicht scharf eintrat. Es wurde daher der Umweg gewählt, daß das Salz mit einer gewogenen Menge Kaliumchlorat und starker Salzsäure im Kölbchen erhitzt und das entweichende Chlor in Jodkaliumlösung aufgefangen wurde. Aus dem Ausfall an freiem Jod, bzw. freiem Chlor wurde die schweflige Säure berechnet auf Grund der Gleichungen:



Ein Minus von J_2 , bzw. Cl_2 entspricht also einem SO_3 , also 253.08 Teile Jod je 79.86 Teilen SO_3 .

Angewandt wurden 0.5510 g der Substanz und 0.2212 g KClO_3 . Zur Bindung des ausgeschiedenen Jodes waren im ganzen erforderlich 70.75 ccm $\frac{1}{10}$ n-Natriumthiosulfatlösung.

¹ DEVILLE (*Ann. Chim. Phys.* [3] **35**, 448) erhielt durch Fällen mit einer konzentrierten Lösung von Bikarbonat in verschlossener Flasche einen Niederschlag $2\text{SnO} \cdot \text{CO}_2$, der sich jedoch schnell zersetzte.

² Vgl. RÖHRIG, *Journ. pr. Chem.* (2) **37**, 233.

0.2212 g KClO_3 sollten ergeben 1.3734 g freies Jod,
statt dessen wurden gefunden 0.8953 „
also weniger 0.4781 „.

$$253.08(\text{J}_2) : 79.86(\text{SO}_3) = 0.4781 : x,$$

woraus $x = 0.15087$ g oder 27.38% SO_3 .

Zur Bestimmung des Bleis wurde die Substanz mit Schwefelsäure abgeraucht und das Bleisulfat gewogen.

0.6680 g Substanz gaben 0.7019 g PbSO_4 , entsprechend 0.4794 g oder 71.76% Pb; 0.9390 g ebenso 0.9854 g PbSO_4 , entsprechend 0.6730 g oder 71.83% Pb.

Das Atomverhältnis $\text{Pb} : \text{SO}_3$ ist hier 1.015 : 1, und die Zusammensetzung stimmt auf die Formel des wasserfreien normalen Bleisulfits:

	Berechnet		Gefunden	
Pb	206.39	72.11%	71.76	71.83%
SO_3	79.86	27.89 „		27.38 „
	286.25	100.00 „		99.21 „

Der Verlust kommt auf Rechnung eines hartnäckig zurückgehaltenen Restes von Feuchtigkeit.

Das normale Salz wurde nun mit einer größeren Menge Wasser etwa eine Viertelstunde gekocht. Da sich weder ein Geruch nach schwefliger Säure bemerkbar machte, noch auch das Filtrat Jodlösung entfärbte, so war anzunehmen, daß sich kein basisches Salz gebildet hatte, was auch durch die Analyse bestätigt wurde.

Aus 0.4987 g des Salzes und 0.2568 g KClO_3 wurden statt der berechneten 1.5945 g J nur 1.1484 g erhalten, also ein Minus von 0.4461 g J, entsprechend 0.14077 g oder 28.23% SO_3 .

Es wurde endlich die Darstellung des Sulfits unter Bedingungen ausgeführt, welche die Bildung eines basischen Sulfits möglichst begünstigen mußten, nämlich die $\frac{1}{10}$ normalen Lösungen der beiden Salze wurden in der Siedehitze vereinigt. Jedoch auch hier war ein Auftreten von freier schwefliger Säure nicht wahrzunehmen, und der ausgefallene Niederschlag bestand ebenfalls aus dem wasserfreien normalen Sulfite.

0.5021 g Substanz und 0.2489 g KClO_3 ergaben statt der berechneten 1.5454 g nur 1.0009 g freies Jod; das Minus von 0.5445 g entspricht 0.14026 g oder 27.94% SO_3 .

Es fällt also selbst in stark verdünnter Lösung und in der Siedehitze nur das wasserfreie normale Bleisulfite PbSO_3 .

Nach H. ROSE¹ geben äquivalente Mengen Bleinitrat und Natriumkarbonat in kalter konzentrierter Lösung einen Niederschlag der

¹ Pogg. Ann. 84, 59.

Zusammensetzung $7\text{PbO} \cdot 6\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, aus verdünnter kalter und konzentrierter heißer $6\text{PbO} \cdot 5\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, aus verdünnter heißer aber $4\text{PbO} \cdot 3\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

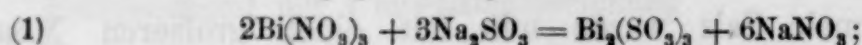
Familie V, Gruppe B: (N, P, As, Sb) Bi.

Wismut.

MUSPRATT¹ erhielt ein Sulfit des Wismuts beim Durchleiten von schwefliger Säure „durch das salpetersaure Salz“, hat es jedoch nicht analysiert; RÖHRIG² stellte durch Digestion von Wismutoxyd mit wässriger schwefliger Säure ein basisches Sulfit dar, dessen Zusammensetzung der Formel $2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ entsprach.

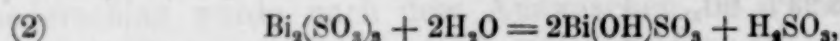
Die Umsetzung von Wismutsalzen mit Natriumsulfit ist anscheinend noch nicht untersucht worden; nach Analogie des Karbonats und der basischen Wismutnitate ließen sich nachstehende Reaktionen als möglich voraussehen:

Zunächst konnte ein normales Wismutsulfit $\text{Bi}_2(\text{SO}_3)_3$ entstehen, gemäß der Umsetzungsgleichung:

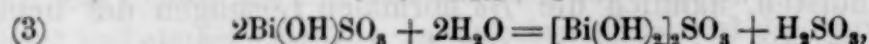


dann aber war eine mehr oder minder weitgehende Abspaltung von schwefliger Säure unter Eintritt von Hydroxyl zu erwarten, ähnlich wie aus $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ die basischen Verbindungen $\text{Bi}(\text{OH})(\text{NO}_3)_2$ und $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3$, bzw. BiONO_3 entstehen.

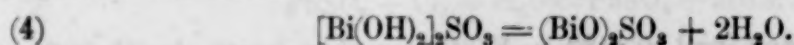
Auch hier war als erstes basisches Salz das drittelbasische Sulfit $\text{Bi}(\text{OH})\text{SO}_3$ vorauszusehen nach der Gleichung



und aus diesem konnte durch weiteren Verlust von schwefliger Säure das zweidrittelbasische $[\text{Bi}(\text{OH})_2]_2\text{SO}_3$ entstehen:



das dann seinerseits wieder durch Austritt von Wasser in das dem Bismutylkarbonat $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ entsprechende Bismutylsulfit $(\text{BiO})_2\text{SO}_3$ übergehen konnte:



Das Atomverhältnis in den verschiedenen Salzen ist mithin in

(1)	$\text{Bi} : \text{SO}_3 = 2 : 3$	oder 0.667 : 1;
(2)	„ „ =	1 : 1;
(3)	„ „ =	2 : 1;
(4)	„ „ =	2 : 1.

¹ Lieb. Ann. 50, 286.

² Journ. pr. Chem. [2] 37, 241.

Am wahrscheinlichsten erschien nach Analogie der basischen Wismutnitate, daß unter verschiedenen Versuchsbedingungen Gemische dieser Salze in verschiedenen Verhältnissen entstehen würden, was die Untersuchung auch bestätigte.

Die Darstellung der Niederschläge geschah in der Weise, daß basisches Wismutnitrat von vorher genau festgestelltem Gehalt an Wismut in Wasser und eben der erforderlichen Menge Salpetersäure auf ein bestimmtes Volum gelöst und diese Lösung in die des Natriumsulfits eingegossen wurde. Von letzterem Salze wurden, um die vorhandene freie Salpetersäure zu binden, statt der theoretisch erforderlichen 3 Moleküle hier 4 bis 8 Moleküle angewendet.

Beim Zusammengießen der normalen Lösungen in der Kälte entstand sofort unter reichlichem Freiwerden von schwefliger Säure ein weißer schwerer Niederschlag, der erst durch Dekantieren, dann auf dem Filter mit kaltem Wasser bis zum Verschwinden der Salpetersäurereaktion ausgewaschen und über Schwefelsäure im Exsiccator getrocknet wurde. Das Filtrat war frei von Wismut.

Das trockene Salz färbte sich beim Erhitzen im Glasrohre unter Abgabe von schwefliger Säure und Wasser dunkel.

0.4392 g des Salzes verbrauchten 23.88 ccm $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung, entsprechend 0.09535 g oder 21.74 % SO_3 ; 0.3016 g ebenso 16.37 ccm, entsprechend 0.06536 g oder 21.67 % SO_3 .

0.4308 g lieferten 0.3422 g Bi_2O_3 , entsprechend 0.30718 g oder 71.30 % Bi; 0.4557 g ebenso 0.3618 g Bi_2O_3 , entsprechend 0.32472 g oder 71.26 % Bi.

Das Atomverhältnis ist hier $\text{Bi}:\text{SO}_3 = 1.259:1$, oder rund $= 5:4$. Dies zeigt, daß nur ein Teil des Salzes aus Bismutylsulfid bestehen kann, da dieses $\text{Bi}:\text{SO}_3 = 2:1$ erfordert; der Rest ist wohl als $\text{Bi}(\text{OH})\text{SO}_3$ aufzufassen. Das Salz entspricht in seiner Zusammensetzung der Formel $(\text{BiO})_2\text{SO}_3 \cdot 3\text{Bi}(\text{OH})\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$:

	Berechnet		Gefunden	
5Bi	1042.0	71.26 %	71.30	71.26 %
4 SO_3	319.44	21.85 „	21.74	21.67 „
6O	95.76	6.55 „	—	—
5H	5.00	0.34 „	—	—
	1462.20	100.00 „		

In einem weiteren Versuche wurde nach Bildung des Niederschlages die Lösung sofort abgesaugt, um eine nachträgliche Einwirkung der frei gewordenen schwefligen Säure auf das Salz möglichst zu verhüten. Die Analyse ergab:

0.2930 g Salz verbrauchten 15.15 ccm $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung, entsprechend 0.06049 g oder 20.64% SO_3 ; 0.3610 g ebenso 18.65 ccm, entsprechend 0.07447 g oder 20.63% SO_3 .

0.3900 g ergaben 0.2276 g BaSO_4 , entsprechend 0.0788 g oder 20.21% SO_3 .

0.2810 g lieferten 0.2253 g Bi_2O_3 , entsprechend 0.2022 g oder 71.95% Bi;

0.2971 g ebenso 0.2382 g Bi_2O_3 , entsprechend 0.2138 g oder 71.97% Bi.

Hier ist das Atomverhältnis $\text{Bi}:\text{SO}_3 = 1.352:1$, das Salz also etwas basischer, als das erste.

Seine Zusammensetzung kann durch die Formel $2(\text{BiO})_2\text{SO}_3 \cdot 3\text{Bi}(\text{OH})\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wiedergegeben werden, in welcher der relativ höhere Gehalt an Bismutylsulfit gegenüber dem oben erwähnten Salze zum Ausdruck kommt.

	Berechnet		Gefunden	
7Bi	1458.8	72.62 %	71.95	71.97 %
5 SO_3	399.30	19.88 „	20.64	20.63 „
9O	143.64	7.15 „	—	—
7H	7.00	0.35 „	—	—
	2008.74	100.00 „		

In einem weiteren Versuche, bei welchem statt 3 Molekeln 8 Molekel Natriumsulfit auf 1 Molekel Wismutnitrat angewendet wurden, war der Geruch nach schwefliger Säure nach der Umsetzung weniger bemerkbar, auch der Niederschlag voluminöser, als in den früheren Versuchen.

0.3733 g Substanz verbrauchten 14.78 ccm $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung, entsprechend 0.05902 g oder 15.80% SO_3 ; 0.2980 g ebenso 11.80 ccm, entsprechend 0.04712 g oder 15.81% SO_3 .

0.4540 g gaben 0.3786 g Bi_2O_3 , entsprechend 0.3398 g oder 74.85% Bi; 0.3294 g ebenso 0.2741 g Bi_2O_3 , entsprechend 0.2460 g oder 74.71% Bi.

Das Atomverhältnis ist hier $\text{Bi}:\text{SO}_3 = 1.814:1$. Die Zusammensetzung des Niederschlages läßt sich ausdrücken durch die Formel $4(\text{BiO})_2\text{SO}_3 \cdot \text{Bi}(\text{OH})\text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$:

	Berechnet		Gefunden	
9Bi	1875.6	74.74 %	74.85	74.71 %
5 SO_3	399.30	15.91 „	15.80	15.81 „
14O	223.44	8.91 „	—	—
11H	11.00	0.44 „	—	—
	2509.34	100.00 „		

Es hat also, begünstigt wohl durch den größeren Überschuss an Natriumsulfit, der die frei gewordene schweflige Säure aufnehmen konnte, eine abermalige Zunahme des Bismutylsulfits im Niederschlage stattgefunden.

Beim Zusammengießen der normalen Lösungen in Siedehitze fiel der Niederschlag sehr dicht und schwer; auch trat der Geruch nach schwefliger Säure sehr stark auf. Das Auswaschen geschah hier mit heißem Wasser bis zum Verschwinden der Salpetersäurereaktion.

0.2404 g verbrauchten 9.62 ccm $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung, entsprechend 0.03841 g oder 15.97% SO_3 ; 0.3057 g ebenso 12.07 ccm, entsprechend 0.04820 g oder 15.76% SO_3 .

0.4069 g gaben 0.3495 g Bi_2O_3 , entsprechend 0.31373 oder 77.10% Bi; 0.4289 g ebenso 0.3702 g Bi_2O_3 , entsprechend 0.33233 g oder 77.48% Bi.

Das Atomverhältnis ist hier $\text{Bi}:\text{SO}_3 = 1.869:1$, und die Zusammensetzung entspricht der Formel $9(\text{BiO})_2\text{SO}_3 \cdot \text{Bi}(\text{OH})\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:

	Berechnet		Gefunden	
19Bi	3959.6	77.67 %	77.10	77.48 %
10SO ₃	798.6	15.66 „	15.97	15.76 „
21O	335.16	6.57 „	—	—
5H	5.00	0.10 „	—	—
	5098.36	100.00 „		

Es hat sich hier also vorwiegend Bismutylsulfid gebildet.

Ein Kontrollversuch zum ersten, bei welchem jedoch diesmal nur 3 Moleküle Natriumsulfid, also die theoretisch verlangte Menge, in Anwendung kamen, lieferte wieder überwiegend drittelbasisches Salz:

0.3312 g Substanz verbrauchten 17.1 ccm $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung, entsprechend 0.06828 g oder 20.61% SO_3 . 0.4630 g gaben 0.3579 g Bi_2O_3 , entsprechend 0.32127 g oder 69.39% Bi; 0.4138 g ebenso 0.3186 g Bi_2O_3 , entspricht 0.2859 g oder 69.09% Bi.

Das Atomverhältnis ist hier, ähnlich wie im ersten Versuche, $\text{Bi}:\text{SO}_3 = 1.287:1$ und führt auf die Formel $3(\text{BiO})_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{Bi}(\text{OH})\text{SO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$:

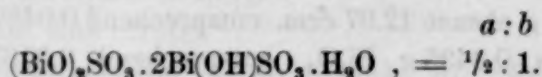
	Berechnet		Gefunden	
13Bi	2709.2	69.43 %	69.39	69.09 %
10SO ₃	798.60	20.47 „	20.61	—
23O	367.08	9.41 „	—	—
27H	27.00	0.69 „	—	—
	3901.88	100.00 „		

Es wurden also je nach den Versuchsbedingungen die folgenden Niederschläge erhalten:

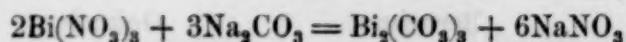
a	b	a:b
$(\text{BiO})_2\text{SO}_3 \cdot 3\text{Bi}(\text{OH})\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$		$= \frac{1}{3}:1$,
$3(\text{BiO})_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{Bi}(\text{OH})\text{SO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$		$= \frac{3}{7}:1$,
$2(\text{BiO})_2\text{SO}_3 \cdot 3\text{Bi}(\text{OH})\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		$= \frac{2}{3}:1$,
$4(\text{BiO})_2\text{SO}_3 \cdot \text{Bi}(\text{OH})\text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$		$= 4:1$,
$9(\text{BiO})_2\text{SO}_3 \cdot \text{Bi}(\text{OH})\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		$= 9:1$.

Dieselben werden am einfachsten aufgefaßt als Gemenge von Bismutylsulfid, $(\text{BiO})_2\text{SO}_3$ (Salz *a*) mit drittelbasischem Wismutsulfid, $\text{Bi}(\text{OH})\text{SO}_3$ (Salz *b*); das reine Salz $(\text{BiO})_2\text{SO}_2$ wurde jedoch nicht erreicht.

Das von RÖHRIG erhaltene Salz $2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ kann hiernach auch geschrieben werden:



Zum Vergleiche wurde in ganz analoger Weise das Karbonat des Wismuts gefällt. Auch hier wurden statt der von der Umsetzungsgleichung



verlangten 3 Molekeln 4 Molekel Natriumkarbonat angewendet und die normale Wismutlösung in die Sodalösung eingegossen.

1.2177 g lieferten 0.1036 g CO_2 , entsprechend 0.14127 g oder 11.60 % CO_3 ; 0.6762 g ebenso 0.0570 g CO_2 , entsprechend 0.0777 g oder 11.50 % CO_3 .

0.5007 g ergaben 0.4515 g Bi_2O_3 , entsprechend 0.4053 g oder 80.95 % Bi.

Das Atomverhältnis ist hier $\text{Bi} : \text{CO}_3 = 2.02 : 1$, d. h. es ist Bismutylkarbonat, $(\text{BiO})_2\text{CO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ entstanden, das sich anscheinend als einziges basisches Salz bei der Fällung von Wismutlösungen durch Alkalikarbonate bildet.

	Berechnet		Gefunden	
2Bi	414.8	80.53 %	80.95 %	—
CO_3	59.85	11.56 „	11.50 „	11.60 %
2O	31.92	6.17 „	—	—
$\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	8.98	1.74 „	—	—
	515.55	100.00 „		

Familie VI. Gruppe A: Cr, (Mo, W), U.

Chrom.

Die Untersuchung erstreckte sich auf Sulfite des dreiwertigen Chroms.

Die von der Umsetzungsgleichung



verlangten äquivalenten Mengen beider Salze wurden in $1/20$ normaler Lösung in Siedehitze zusammengebracht.

Zur Darstellung einer möglichst neutralen Lösung von Chromchlorid wurde die entsprechende Menge Kaliumbichromat genau abgewogen, mit konzentrierter Salzsäure und Alkohol reduziert und die grüne Lösung unter wiederholtem Zusatz von Wasser abgedampft.

Schließlich wurde das entstandene Chromchlorid-Chlorkalium mit Wasser aufgenommen und die Lösung auf das verlangte Volum gebracht. Auf 14.73 g Chromchlorid waren erforderlich 6.3 g Natriumsulfit, je auf 1 l Wasser gelöst. Beim Mischen der beiden Lösungen entstand ein leichter grüner Niederschlag, unter gleichzeitigem Auftreten des Geruches nach schwefliger Säure. Er wurde ausgewaschen und im Vacuum getrocknet.

0.2996 g Substanz gaben 0.2401 g BaSO_4 , entsprechend 0.0824 g oder 27.44 % SO_3 und 0.1460 g Cr_2O_3 , entsprechend 0.1002 g oder 33.44 % Cr.

Das Atomverhältnis ist $\text{Cr} : \text{SO}_3 = 1.856 : 1$. In einem anderen Versuche wurden $\frac{1}{10}$ normale Lösungen (31.7 g Cr_2Cl_6 und 12.58 g Na_2SO_3 in je 1 l) ebenfalls heiß zusammengebracht. Auch hier entstand ein grüner Niederschlag; seine Analyse ergab:

0.3833 g lieferten 0.2003 g Cr_2O_3 , entsprechend 0.1375 g oder 35.87 % Cr; 0.5650 g lieferten 0.4728 g BaSO_4 , entsprechend 0.1623 g oder 28.73 % SO_3 , und 0.2921 g Cr_2O_3 , entsprechend 0.2005 g oder 35.49 % Cr.

Das Atomverhältnis ist hier $\text{Cr} : \text{SO}_3 = 1.891 : 1$, das Salz also nicht wesentlich verschieden von dem aus $\frac{1}{20}$ normaler Lösung erhaltenen. Beide weichen nicht erheblich von dem Verhältnis $\text{Cr} : \text{SO}_3 = 2 : 1$ ab, so daß der Einfachheit halber die Formel $\text{Cr}_2(\text{SO}_3)_3 \cdot 2\text{Cr}_2(\text{OH})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ oder wohl besser $\text{Cr}_2(\text{OH})_4\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ angenommen werden darf:

	Berechnet		Gefunden		
	für $\text{Cr}_2(\text{OH})_4\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		I	II	
2Cr	104.90	36.36 %	33.44	35.87	35.49 %
SO_3	79.86	27.68 „	27.44	28.73	—
4(OH)	67.84	23.51 „			
$2\text{H}_2\text{O}$	35.92	12.45 „			
	288.52	100.00 „			

Ein gleichfalls aus $\frac{1}{10}$ normaler Lösung, aber in der Kälte gefällter Niederschlag zeigte das Atomverhältnis $\text{Cr} : \text{SO}_3 = 1.241 : 1$, war also erheblich weniger basisch als die aus heißer Lösung gefallen Niederschläge:

0.4226 g Substanz gaben 0.2024 g Cr_2O_3 , entsprechend 0.1389 g oder 30.43 % Cr, und 0.3278 g BaSO_4 , entsprechend 0.1130 g oder 37.44 % SO_3 .

0.5338 g gaben 0.2541 g Cr_2O_3 , entsprechend 0.1744 g oder 30.61 % Cr.

Die Zusammensetzung des Salzes wird durch die Formel $4\text{CrSO}_3(\text{OH}) \cdot \text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ wiedergegeben:

	Berechnet		Gefunden	
5Cr	262.25	30.42 %	30.43	30.61 %
4SO ₃	319.44	37.06 "	37.44	—
7(OH)	118.72	13.77 "	—	—
9H ₂ O	161.64	18.75 "	—	—
	862.05	100.00 "		

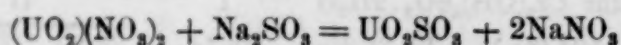
Statt dessen kann die Formel auch geschrieben werden: $8\text{Cr}_2(\text{SO}_3)_3 \cdot 7\text{Cr}_2(\text{OH})_6 \cdot 54\text{H}_2\text{O}$, wonach annähernd gleiche Molekeln normales Sulfit und Hydroxyd vorhanden wären.

Die Resultate unserer Untersuchung stehen insofern in Widerspruch mit Angaben von BERTHIER,¹ als derselbe in Chromoxydsalzlösungen durch Alkalisulfite selbst beim Kochen keinen Niederschlag erhalten konnte. Dagegen scheidet, wie BERTHIER¹ und DANSON² angeben, eine Auflösung von Chromoxyd in schwefliger Säure beim Kochen ein basisches Salz $\text{Cr}_2(\text{SO}_3)_3 \cdot \text{Cr}_2(\text{OH})_6 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ aus.

Durch doppelte Umsetzung zwischen äquivalenten Mengen Chromalaun und Natriumkarbonat erhielt PARKMAN³ ein Karbonat der Formel $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CO}_2$; WALLACE⁴ aus Chromchlorid und Natriumkarbonat in sehr verdünnter Lösung ein solches von der Zusammensetzung $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; LANGLOIS⁵ giebt dem bei 100° getrockneten Niederschlage die Formel $2\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Uran.

Die Untersuchung erstreckte sich nur auf Uranylverbindungen. Gemäfs der Gleichung



wurden 10 g Uranylnitrat und 2.52 g Natriumsulfit auf je 20 ccm gelöst und die Normallösungen in der Kälte zusammengegossen. Es entstand sofort ein zitrongelber, flockiger Niederschlag, während zugleich der Geruch nach schwefliger Säure auftrat. Der Versuch, das Salz mit Wasser zu waschen, mißlang, da es hierbei allmählich eine kleisterähnliche Konsistenz annahm, auch fortwährend noch schweflige Säure abspaltete. Aus dem erst erhaltenen gelben, stark nach schwefliger Säure riechenden Filtrate schieden sich am folgenden Tage stecknadelkopfgroße gelbe, kugelige Aggregate von mikroskopischen Säulen aus.

¹ *Ann. Chim. Phys.* [3] 7, 77; vgl. MUSPRATT, *Lieb. Ann.* 50, 289.

² *Jahresber.* 1849, 248. ³ *Jahresber.* 1862, 49.

⁴ *Jahresber.* 1858, 71; vgl. LEFORT, *Jahresber.* 1847/48, 414.

⁵ *Jahresber.* 1856, 551 (Anmerk.)

0.2700 g verbrauchten 12.88 ccm $\frac{1}{10}$ N-Jodlösung, entsprechend 0.05143 g oder 19.05 % SO_3 .

Die Bestimmung des Urans geschah durch Überführung in Oxydul mittelst Glühen im Wasserstoffstrome. 0.3754 g gaben 0.2414 g UO_2 , entsprechend 0.21296 g oder 56.73 % U.

Das Atomverhältnis $\text{U}:\text{SO}_3$ ist 1:1, und es war somit das normale Uranylsalz entstanden:

	Berechnet für (UO_2) $\text{SO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		Gefunden
U	238.8	56.53 %	56.73 %
SO_3	79.86	18.91 „	19.05 „
6O	95.76	22.67 „	—
8H	8.00	1.89 „	—
	422.42	100.00 „	

Es stimmt diese Formel mit der von anderen Autoren¹ gefundenen überein.

Da der aus der normalen Lösung erhaltene Niederschlag sich, wie schon erwähnt, nicht mit Wasser auswaschen liefs, wurde bei einer Wiederholung des Versuches der Mischung beider Lösungen das gleiche Volum Alkohol zugefügt und der hellgelbe Niederschlag mit Alkohol ausgewaschen.

0.4490 g Substanz brauchten 20.52 ccm $\frac{1}{10}$ N-Jodlösung, entsprechend 0.08194 g oder 18.25 % SO_3 ; 0.3200 g ebenso 14.72 ccm, entsprechend 0.05878 g oder 18.37 % SO_3 ; 0.2111 g ebenso 9.74 ccm, entsprechend 0.03889 g oder 18.42 % SO_3 .

0.2291 g gaben 0.1524 g UO_2 , entsprechend 0.1344 g oder 58.68 % U.

Das Atomverhältnis ist hier $\text{U}:\text{SO}_3 = 1.07:1$, das Salz in der Hauptsache also noch normal, mit wenig beigemengtem Hydroxyd.

In einem weiteren Versuche wurden die Normallösungen heifs zusammengegossen; der entstandene Niederschlag war mehr orange-farbig und liefs sich nicht mit heifsem Wasser auswaschen, da er hierbei so stark aufquoll, dafs der ganze Inhalt des Gefäfses zu einer Gallerte gestand. Er wurde daher, wie früher, mit Weingeist gewaschen.

0.3250 g verbrauchten 11.42 ccm $\frac{1}{10}$ N-Jodlösung, entsprechend 0.04560 g oder 14.06 % SO_3 ; 0.2638 g ebenso 9.22 ccm, entsprechend 0.03682 g oder 13.95 % SO_3 ; 0.3691 g ebenso 12.85 ccm, entsprechend 0.05131 g oder 13.90 % SO_3 .

0.4145 g Substanz lieferten 0.3151 g UO_2 , entsprechend 0.27862 g oder 67.22 % U; 0.4137 g ebenso 0.3150 g UO_2 , entsprechend 0.2779 g oder 67.17 % U.

¹ Vgl. RÖHRIG, *Journ. pr. Chem.* [2] 37, 239.

Hier ist das Atomverhältnis $U : SO_3 = 1.605 : 1$, und die Zusammensetzung entspricht der Formel $5(UO_2)SO_3 \cdot 3UO_2(OH)_2 \cdot 10H_2O$:

	Berechnet		Gefunden		
8U	1910.4	67.12 %	67.22	67.17 %	
5SO ₃	399.3	14.03 „	14.06	13.95	13.90 %
32O	510.72	17.94 „	—	—	—
26H	26.00	0.91 „	—	—	—
	2846.42	100.00 „			

Uranylnitrat und Natriumsulfit wurden nun in $\frac{1}{10}$ normaler Lösung in der Kälte zusammengegossen und der Niederschlag mit Alkohol abgeschieden und gewaschen. Seine Analyse ergab:

0.2574 g Substanz verbrauchten 12.09 ccm $\frac{1}{10}$ n - Jodlösung, entsprechend 0.04827 g oder 18.76 % SO_3 ; 0.2557 g ebenso 12.0 ccm, entsprechend 0.04792 g oder 18.74 % SO_3 .

0.4222 g lieferten 0.3111 g UO_2 , entsprechend 0.2745 g oder 65.01 % U.

Das Atomverhältnis $U : SO_3$ ist hier 1.159 : 1, der Niederschlag besteht demnach zum größten Teile noch aus normalem Uranylsalz, dem aber schon mehr Hydroxyd beigemischt ist, als dem aus kalter normaler Lösung gefällten.

Die kargen Angaben über Karbonate des Urans ließen es wünschenswert erscheinen, die Darstellung eines solchen unter möglichst den gleichen Bedingungen, wie beim Sulfit, durchzuführen. Entsprechend der Gleichung



wurden 10 g krystallisiertes Uranylnitrat und 5.7 g krystallisiertes Natriumkarbonat zu je 20 ccm in Wasser gelöst und die normalen Lösungen in der Kälte vereinigt. Die Flüssigkeit färbte sich zunächst nur dunkler, dann aber trat eine heftige Kohlensäureentwicklung ein, und es schied sich ein orangefarbener Niederschlag ab, der mit Weingeist gewaschen wurde.

1.1425 g lieferten 0.0584 g CO_2 , entsprechend 0.07963 g oder 6.97 % CO_3 .

0.4627 g Substanz ergaben 0.3797 g UO_2 , entsprechend 0.3350 g oder 72.39 % U; 0.3921 g ebenso 0.3184 g UO_2 , entsprechend 0.2809 g oder 71.64 % U.

Die qualitative Prüfung hatte außerdem einen Gehalt an Natrium in dem Salze ergeben, der dann quantitativ zu 0.81 % Na ermittelt wurde. Läßt man diese Verunreinigung außer acht, so ergibt sich ein Atomverhältnis $U : CO_3 = 2.598 : 1$, und die Zusammensetzung des Salzes entspricht der Formel $3(UO_2)CO_3 \cdot 5UO_2(OH)_2 \cdot 6H_2O$:

	Berechnet		Gefunden		
8U	1910.4	72.84 %	72.39	71.64	72.16 %
3CO ₂	179.55	6.85 "	6.97	—	—
32O	510.72	19.47 "	—	—	—
22H	22.0	0.84 "	—	—	—
	2622.67	100.00 "			

Jedenfalls ist das Uranylkarbonat weit basischer, als das unter analogen Bedingungen gefällte Sulfit.

PARKMAN¹ erwähnt ein Uranylkarbonat 3UO₂.2CO₂ und ein solches 3UO₂.CO₂, also vom Atomverhältnis 3:2, bzw. 3:1; letzterem nähert sich das von uns erhaltene.

Familie VII, Gruppe A: Mn.

Mangan.

In der Litteratur findet sich nur das normale Manganosulfit, MnSO₃, erwähnt, das durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Manganokarbonat, oder auch durch doppelte Umsetzung zwischen Manganacetat und Natriumsulfit dargestellt wurde, über dessen Wassergehalt aber verschiedene Angaben vorliegen. So fanden MUSPRATT² 2H₂O, RAMMELSBERG³ 2¹/₂H₂O, WÄCHTER⁴ und GORGEU⁵ dagegen 3H₂O. RÖHRIG⁶ bestätigt die Angaben RAMMELSBERGS, mit denen auch die älteren von JOHN ziemlich übereinstimmen, und nimmt als sicher an, daß nur ein Salz der Formel 2MnSO₃.5H₂O (bzw. MnSO₃.2¹/₂H₂O) existiert.

Nach diesen Angaben war die Bildung eines basischen Mangansulfits bei der Reaktion



wenig wahrscheinlich, wenn auch nicht ausgeschlossen, da ja auch bei der analogen Reaktion durch Natriumkarbonat nicht das normale, sondern ein schwach basisches Karbonat 5MnCO₃.Mn(OH)₂ gebildet wird (H. ROSE).⁷

24.0 g krystallisiertes Manganosulfat (mit 5H₂O) und 12.58 g Natriumsulfit wurden zu je 100 ccm gelöst und diese normalen Lösungen nach dem Erkalten zusammengegossen. Die Fällung wurde zur Vermeidung von Oxydation in einem mit Kohlensäure gefüllten

¹ Journ. pr. Chem. [1] 89, 119. ² Lieb. Ann. 50, 280.

³ Pogg. Ann. 67, 257. ⁴ Journ. pr. Chem. [1] 30, 326.

⁵ Compt. rend. 96, 341. ⁶ Journ. pr. Chem. [2] 37, 243.

⁷ Pogg. Ann. 84, 52.

Gefäße vorgenommen und der entstandene Niederschlag nach eintägigem Stehen in der Flüssigkeit in Kohlensäureatmosphäre abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen. Das Salz war auch nach dem Trocknen noch rötlichweiß gefärbt, während eine an der Luft gefällte Probe sich rasch dunkel färbte.

0.1841 g erforderten 19.45 ccm $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung, entsprechend 0.07776 g oder 42.24% SO_3 ; 0.3036 g ebenso 32.5 ccm, entsprechend 0.12977 g oder 42.71% SO_3 .

0.5518 g lieferten, mit bromhaltiger Salzsäure oxydiert, 0.6898 g BaSO_4 , entsprechend 0.23681 g oder 42.90% SO_3 ; 0.4312 g ebenso 0.5322 g BaSO_4 , entsprechend 0.18271 g oder 42.37% SO_3 . Die Bestimmung des Mangans geschah durch Glühen des mit Schwefel gemengten Salzes im Wasserstoffstrome im Roseschen Tiegel. 0.2561 g Substanz gaben 0.1189 g MnS , entsprechend 0.07515 g oder 29.38% Mn ; 0.2948 g ebenso 0.1378 g MnS , entsprechend 0.0870 g oder 29.51% Mn .

Die Zusammensetzung dieses Salzes entspricht der eines normalen Sulfites $\text{MnSO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$:

	Berechnet		Gefunden			
Mn	54.8	29.06%	29.38	29.51	—	—
SO_3	79.86	42.36 „	42.24	42.71	42.90	42.37%
$3\text{H}_2\text{O}$	53.88	28.58 „	—	—	—	—
	188.54	100.00 „				

Das Atomverhältnis in dem Salze ist 1.008:1, also sehr nahe das normale. Ein Salz der Formel $\text{MnSO}_3 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ verlangt 30.52% Mn und 44.48% SO_3 .

In einem weiteren Versuche wurden $\frac{1}{10}$ normale Lösungen in der Kälte zusammengegeben. Es entstand zunächst nur eine geringe Trübung, nach einigen Stunden hatten sich jedoch kleine Krystallplättchen ausgeschieden, die mit kaltem Wasser gewaschen und im Vacuum getrocknet wurden. Ihre Analyse ergab:

0.3180 g Substanz erforderten 33.70 ccm $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung, entsprechend 0.13456 g oder 42.31% SO_3 .

0.5943 g ergaben 0.2740 g MnS , entsprechend 0.17303 g oder 29.11% Mn .

Es hatte sich also auch hier das Salz $\text{MnSO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ gebildet.

Die Bildung von basischem Salze war, wenn überhaupt eintretend, zu erwarten von einer Behandlung des normalen Salzes mit heißem Wasser oder auch von einer Fällung in verdünnter Lösung und in der Siedehitze.

Beim Kochen des früher erhaltenen normalen Salzes mit einer größeren Menge Wasser hinterblieb ein Salz mit dem Atomverhältnis $\text{Mn}:\text{SO}_3 = 1.078:1$ und einem Gehalt von 29.51% Mn

und 40.05% und 39.65% SO_3 . Es war also eine nur wenig erhebliche Bildung von basischem Salz erfolgt.

Nunmehr wurden normale Lösungen von Mangansulfat und Natriumsulfit in der Siedehitze zusammengegossen und nach kurzem Kochen der rosafarbene Niederschlag auf dem Saugfilter gesammelt und mit heißem Wasser ausgewaschen. Während des Siedens der Lösung war deutlich der Geruch nach schwefliger Säure wahrzunehmen.

Die Analyse des bei 100° getrockneten Niederschlages ergab:

0.2135 g Substanz erforderten 21.00 ccm $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung, entsprechend 0.08385 g oder 39.41% SO_3 ; 0.1270 g ebenso 12.70 ccm, entsprechend 0.04971 g oder 39.93% SO_3 ; 0.2035 g ebenso 20.12 ccm, entsprechend 0.08034 g oder 39.48% SO_3 .

0.3885 g Salz ergaben 0.2348 g MnS, entsprechend 0.1482 g oder 38.14% Mn.

Das Atomverhältnis ist hier 1.403:1, das Salz ist mithin erheblich basisch. Seine Zusammensetzung entspricht nahezu der Formel $5\text{MnSO}_3 \cdot 2\text{Mn(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$:

	Berechnet		Gefunden		
7Mn	383.6	38.58%	38.14	—	—
5 SO_3	399.3	40.15 „	39.41	39.93	39.48%
4(OH)	67.84	6.82 „	—	—	—
8 H_2O	143.68	14.45 „	—	—	—
	<u>994.42</u>	<u>100.00 „</u>			

Als $\frac{1}{10}$ normale Lösungen ebenfalls heiß zusammengegossen wurden, zeigte der entstandene Niederschlag eine ähnliche Zusammensetzung, wie der vorige.

0.1060 g Substanz erforderten 9.90 ccm $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung, entsprechend 0.03953 g oder 37.29% SO_3 .

0.2820 g Salz gaben 0.1622 g MnS, entsprechend 0.1026 g oder 36.38% Mn.

Das Atomverhältnis ist hier $\text{Mn}:\text{SO}_3 = 1.422:1$; das Salz ist demnach im wesentlichen dem aus der konzentrierten Lösung gefällten gleich, doch zeigt es einen etwas höheren Wassergehalt, der etwa der Formel $5\text{MnSO}_3 \cdot 2\text{Mn(OH)}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ entspricht.

Zu bemerken ist, daß das basische Mangansulfit unter den von uns erhaltenen Sulfiten das einzige zu sein scheint, das unter gleichen Bedingungen basischer ausfällt, als das analog dargestellte Karbonat; es mag dies mit den verschiedenen Löslichkeitsverhältnissen der normalen Salze zusammenhängen.

Familie VIII. Fe, Co, Ni; (Ru, Rh, Pd; Os, Jr, Pt).

Eisen.

1. Ferrosalze.

Das normale Ferrosulfit, FeSO_3 , dargestellt durch Auflösen von frisch gefälltem Ferrokarbonat in schwefliger Säure oder auch durch Auflösen von metallischem Eisen in überschüssiger schwefliger Säure, enthält nach MUSPRATT¹ $3\text{H}_2\text{O}$; den gleichen Wassergehalt hatten FORDOS und GÉLIS² gefunden, während KOENE³ die Zusammensetzung der Formel $2\text{FeSO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ entsprechend fand.

Über die Zusammensetzung des durch doppelte Umsetzung zwischen Ferrosalzen und Alkalisulfiten entstehenden Niederschlages konnten wir bestimmte Angaben nicht finden, es war jedoch vorauszusehen, daß derselbe gleichfalls aus normalem Ferrosulfit besteht, da auch das Karbonat bei der analogen Reaktion normal fällt.

Zur Prüfung dieser Frage wurden, der Gleichung



entsprechend, gleiche Molekeln beider Salze in normaler Lösung zusammengebracht. Die neutrale Lösung von Eisenchlorür war durch Einwirkung von Salzsäure auf überschüssiges Eisen dargestellt und enthielt 18.69% Eisen, bezw. 42.63% Eisenchlorür. 12.65 g FeCl_2 und 12.58 g Na_2SO_3 wurden auf je 100 ccm gelöst und die beiden Lösungen in einem von Wasserstoff durchströmten Apparate gemischt; in gleicher Weise geschah das Auswaschen. Da ein Trocknen des Niederschlages ohne Veränderung desselben zunächst nicht gelingen wollte, wurde derselbe noch feucht der Analyse unterworfen, da es ja in erster Linie sich um das Verhältnis $\text{Fe}:\text{SO}_3$ in dem Salze handelte, das durch einen Gehalt an Wasser nicht beeinflusst wird.

Zur Analyse wurde eine nicht gewogene Menge des feuchten Niederschlages vom Filter genommen und sofort in bromhaltige Salzsäure eingetragen. Aus der Lösung wurde das Eisen durch Ammoniak, die Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt.

Es wurden erhalten 0.0706 g Fe_2O_3 , entsprechend 0.0494 g Fe, und 0.2066 g BaSO_4 , entsprechend 0.0709 g SO_3 .

Hieraus berechnet sich das Atomverhältnis $\text{Fe}:\text{SO}_3 = 1:1$; es war also normales Ferrosulfit entstanden.

Bei der Darstellung des Salzes war die Beobachtung gemacht worden, daß dem feinpulverigen, weißen Salze gröber krystallinische

¹ Lieb. Ann. 64, 241. ² Journ. Pharm. (3) 4, 333.

³ Pogg. Ann. 63, 266, 431.

Körnchen beigemengt waren, die sich durch Schlämmen leicht von dem feineren Pulver annähernd trennen ließen. Die letzten Anteile an diesem wurden durch Waschen mit ganz schwach angesäuertem Wasser entfernt, wobei sie sich rasch lösten, während die Krystalle nur wenig angegriffen wurden, wie sich an den unter dem Mikroskop abgerundet erscheinenden Kanten derselben erkennen liefs.

Nach dem Trocknen wurden die Krystalle wie oben analysiert.

0.5550 g gaben 0.2378 g Fe_2O_3 , entsprechend 0.1664 g oder 29.99% Fe

0.2554 g gaben 0.3128 g BaSO_4 , entsprechend 0.1073 g oder 42.01% SO_3 .

Da das Atomverhältnis in dem Salze $\text{Fe}:\text{SO}_3 = 1.02:1$ ist, so liegt auch hier zweifellos normales Salz vor, und zwar stimmt die Zusammensetzung desselben auf die Formel $\text{FeSO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$:

	Berechnet		Gefunden
Fe	55.88	29.47%	29.99%
SO_3	79.86	42.11 „	42.01 „
$3\text{H}_2\text{O}$	53.88	28.42 „	—
	189.62	100.00 „	

Das von KOENE erwähnte Sulfit mit $2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ verlangt 30.93% Fe und 44.20% SO_3 .

Es wurden ferner äquivalente Mengen Eisenchlorür und Natriumsulfit in etwas stärker als normaler Lösung unter Einleiten von Wasserstoff in einem starkwandigen Glasrohr gemischt und dieses sodann zugeschmolzen. Nach etwa vierstündigem Erhitzen im Wasserbade wurde der weißliche Niederschlag rasch in Wasserstoffatmosphäre abgesaugt und erst mit warmem Wasser, in dem er sich merklich löste, dann mit stark verdünntem Weingeist gewaschen.

Er erwies sich etwas beständiger an der Luft, als der früher erhaltene, und war auch nach dem Trocknen im Exsiccator nur gelblich gefärbt.

0.2072 g des Salzes lieferten 0.1004 g Fe_2O_3 , entsprechend 0.0702 g oder 33.88% Fe. Das Filtrat ergab 0.2816 g BaSO_4 , entsprechend 0.0968 g oder 46.71% SO_3 . 0.2438 g Substanz gaben ebenso 0.1186 g Fe_2O_3 , entsprechend 0.0823 g oder 33.75% Fe, und 0.3313 g BaSO_4 , entsprechend 0.1137 g oder 46.63% SO_3 .

Da das Verhältnis $\text{Fe}:\text{SO}_3$ auch hier $= 1.04:1$ ist, so liegt ein normales oder doch sehr annähernd normales Salz vor, und zwar spricht dessen Zusammensetzung für die Formel $\text{FeSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:

	Berechnet		Gefunden	
Fe	55.88	32.55 %	33.88	33.75 %
SO_3	79.86	46.52 „	46.71	46.63 „
$2\text{H}_2\text{O}$	35.92	20.93 „	—	—
	171.66	100.00 „		

Der Mehrgehalt an Eisen rührt wohl von einer Oxydation während des Trocknens her. Es liegt die Vermutung nahe, daß KOENE ein Gemisch von etwa gleichen Teilen der Salze mit 2 und 3 Molekülen H_2O unter den Händen hatte.

2. Ferrisalze.

Die Angaben über Ferrisulfit beziehen sich meist auf Präparate, die durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Ferrihydroxyd dargestellt wurden; die Zusammensetzung wird zu $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $7\text{H}_2\text{O}$, $3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ angegeben,¹ je nach der Darstellungsweise und Behandlung des Niederschlages.

Zur Darstellung von normalen Lösungen wurden nach der Gleichung



32.4 g Eisenchlorid und 37.74 g Natriumsulfit zu je 100 ccm gelöst und die Lösungen in der Kälte zusammengegossen. Die tiefrote, nach schwefliger Säure riechende Flüssigkeit färbte sich bei mehrtägigem Stehen an einem mäßig warmen Orte heller und schied allmählich einen braungelben, amorphen Niederschlag aus, der gewaschen und im Exsiccator getrocknet wurde.

0.3763 g Substanz gaben 0.2476 g Fe_2O_3 , entsprechend 0.1731 g oder 46.00 g Fe; aus dem Filtrate wurden erhalten 0.2517 g BaSO_4 , entsprechend 0.0863 g SO_3 .

Hier ist das Atomverhältnis $\text{Fe}:\text{SO}_3 = 2.867:1$ oder in runder Zahl 3:1, das Salz also stark basisch.

Der Versuch wurde mit $\frac{1}{10}$ normaler Lösung in gleicher Weise wiederholt; auch hier war die Flüssigkeit erst rot, wurde dann heller und schied den braungelben Niederschlag aus.

0.2512 g Substanz lieferten 0.1625 g Fe_2O_3 , entsprechend 0.1137 g oder 45.26 % Fe, und 0.1398 g ergaben 0.0943 g BaSO_4 , entsprechend 0.0323 g oder 23.10 % SO_3 .

Das Atomverhältnis ist $\text{Fe}:\text{SO}_3 = 2.8:1$, also offenbar das gleiche Salz entstanden, wie aus normaler Lösung; die Zusammensetzung entspricht der Formel $2\text{Fe}_2(\text{SO}_3)_3 \cdot 7\text{Fe}_2(\text{OH})_6$ oder auch $\text{FeSO}_3(\text{OH}) \cdot 2\text{Fe}(\text{OH})_3$:

	Berechnet		Gefunden	
18Fe	1005.84	45.76 %	46.00	45.26 %
6 SO_3	479.16	21.82 „	22.93	23.10 „
42(OH)	712.32	32.42 „		
	2197.32	100.00 „		

¹ Vgl. KOENE, *Pogg. Ann.* **63**, 444; GÉLIS, *Chem. Centralbl.* **1862**, 1896; MUSPRATT, *Lieb. Ann.* **50**, 279.

Es wurden nun die $\frac{1}{10}$ normalen Lösungen jede für sich erhitzt und die Natriumsulfitlösung in die Eisenchloridlösung eingegossen. Unter reichlicher Entwicklung von schwefliger Säure entfärbte sich die Lösung mehr und mehr, bis sie schliesslich fast wasserhell geworden war. Da sich auch nach dem Erkalten nichts ausschied, wurde die Lösung 14 Tage zur Seite gestellt und dann mit Alkohol versetzt, doch auch so keine Fällung erhalten. Augenscheinlich hatte im Wesentlichen eine Reduktion stattgefunden.

Schliesslich wurden beide Salze in stärker als normaler Lösung in ein Glasrohr eingeschmolzen. Es bildete sich sofort ein hell rostfarbiger Niederschlag; nach fünfstündigem Erhitzen des Rohres im Wasserbade wurde dasselbe nach dem Abkühlen geöffnet und der Niederschlag ausgewaschen und getrocknet. Die Analyse ergab:

0.2722 g Substanz ergaben 0.1788 g Fe_2O_3 , entsprechend 0.1251 g oder 45.96 % Fe, und 0.1985 g BaSO_4 , entsprechend 0.0681 g oder 25.02 % SO_3 .

Ein zweites, in gleicher Weise dargestelltes Präparat ergab:

0.4071 g Substanz lieferten 0.2722 g Fe_2O_3 , entsprechend 0.1906 g oder 46.77 % Fe, und 0.3055 g BaSO_4 , entsprechend 0.1048 g oder 25.74 % SO_3 .

Das Produkt ist trotz abgeänderter Darstellungsweise nicht sehr verschieden von den oben beschriebenen Salzen, doch ist das hier erhaltene weniger basisch, da es das Atomverhältnis $\text{Fe} : \text{SO}_3 = 261 : 1$ zeigt, was sich leicht daraus erklärt, dass in diesem Falle die freigewordene schweflige Säure am Entweichen verhindert war.

Die Zusammensetzung des Salzes wird durch die Formel $\text{Fe}_2(\text{SO}_3)_3 \cdot 3\text{Fe}_2(\text{OH})_6$ annähernd wiedergegeben:

	Berechnet		Gefunden	
8Fe	447.04	45.07 %	45.96	46.77 %
3 SO_3	239.58	24.15 „	25.02	25.74 „
18(OH)	305.28	30.78 „	—	—
	991.90	100.00 „		

Da die Zusammensetzung der durch Alkalikarbonate aus Ferrisalzlösungen gefällten Niederschläge mit den Versuchsbedingungen stark zu variieren scheint,¹ so musste, um vergleichbare Werte zu gewinnen, die Darstellung des Karbonats unter entsprechenden Verhältnissen ausgeführt werden, wie jene des Sulfits.

Die von der Gleichung



¹ Vergl. namentlich PARKMAN, *Amer. J. science (Sill.)* [2] **34**, 321; *Jahresber.* **1862**, 50; LANGLOIS, *Ann. Chim. Phys.* [3] **48**, 502; *Jahresber.* **1856**, 551; WALLACE, *Jahresber.* **1858**, 71.

geforderten Mengen beider Salze, d. h. 56.2 g Ferrisulfat und 85.8 g krystallisiertes Natriumkarbonat, wurden auf je 1 Liter gelöst. Beim Zusammengießen der beiden Lösungen in der Kälte entstand unter schwacher Kohlensäureentwicklung ein dicker dunkelbrauner Niederschlag, der mit kaltem Wasser gewaschen und im Vacuum getrocknet wurde. Die Analyse ergab:

1.9467 g Substanz lieferten 0.0430 g oder 2.21 % CO_2 , entsprechend 3.014 % CO_3 .

0.5258 g Substanz ergaben 0.4055 g Fe_2O_3 , entsprechend 0.2839 g oder 53.99 % Fe.

Hiernach ist das Atomverhältnis $\text{Fe} : \text{CO}_3$ in dem Niederschlage = 19.19 : 1.

Ein weiterer Versuch wurde mit halbnormalen Lösungen angestellt. Füllen, Auswaschen und Trocknen des Niederschlages geschah, wie zuvor.

2.0608 g Substanz gaben 0.0405 g oder 2.01 % CO_2 , entsprechend 2.741 % CO_3 . In je einem Fünftel der erhaltenen Lösung wurde das Eisen bestimmt und 0.3065 g, bzw. 3055 g Fe_2O_3 erhalten, entsprechend 0.2146 g, bzw. 0.2139 g Fe, oder aufs ganze berechnet 52.06 % und 51.89 % Fe.

Hier ist das Atomverhältnis $\text{Fe} : \text{CO}_3 = 20.31 : 1$, also annähernd das gleiche, wie oben. Abgerundet darf wohl 20 : 1 angenommen werden, was zu der Formel $\text{Fe}_2\text{CO}_3(\text{OH})_4 \cdot 9\text{Fe}_2(\text{OH})_6$ führt:

	Berechnet		Gefunden	
20Fe	1117.6	51.72 %	52.06	51.89 %
1 CO_3	59.85	2.76 „	2.74	—
58(OH)	983.68	45.52 „	—	—
	2161.13	100.00 „		

WALLACE fand bei der Analyse eines Niederschlages die Formel $9\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, LANGLOIS sogar $17\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$.

Kobalt.

Normales Kobaltosulfit, CoSO_3 , wird sowohl von MUSPRATT¹ als von RAMMELSBURG² beschrieben; ersterer erhielt es mit 5, letzterer mit 3 Molekeln Wasser. RÖHRIG³ bestätigt die Existenz beider Salze; er erwähnt auch ein rosenrotes, sehr leicht oxydables, wahrscheinlich basisches Salz. Über die Zusammensetzung der bei der Fällung von Kobaltsalzen mit Alkalisulfiten entstehenden Niederschläge finden sich nur kurze und allgemeine Angaben, wonach basische Salze entstehen sollen.

¹ Lieb. Ann. 50, 282. — ² Pogg. Ann. 67, 391.

³ Journ. pr. Chem. [2] 37, 246.

Entsprechend der Gleichung



wurden 23.7 g $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und 12.58 g Natriumsulfit in Wasser gelöst und die Lösungen, da eine Vorprobe die außerordentliche Oxydierbarkeit des entstehenden Niederschlages ergeben hatte, zur Austreibung von Luft mit Kohlensäure gesättigt. Nach dem Mischen der beiden Lösungen entstand ein Niederschlag, der sich jedoch bei fortgesetztem Durchleiten von Kohlensäure wieder löste. Als hierauf die Flüssigkeit gelinde erwärmt wurde, fiel ein schön rosenroter Niederschlag, der sich in einer Atmosphäre von Wasserstoff ohne Veränderung erst mit Wasser, dann mit Alkohol auswaschen liefs. Die Analyse des trockenen Niederschlages ergab:

0.2154 g verbrauchten 23.30 ccm $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung, entsprechend 0.09238 g oder 42.89 % SO_3 ; 0.1510 g ebenso 16.25 ccm, entsprechend 0.06489 g oder 42.96 % SO_3 .

Die Bestimmung des Kobalts geschah als Metall, nach vorheriger Fällung als Oxydhydrat oder, in einem Falle, auch mit Nitroso- β -Naphtol.

0.4802 g Substanz gaben 0.1743 g oder 36.29 % Co; 0.2230 g ebenso 0.0807 g oder 36.16 % Co; 0.3382 g ebenso 0.1248 g oder 36.89 % Co.

Das Atomverhältnis ist $\text{Co} : \text{SO}_3 = 1.15 : 1$, das Salz also zweifellos basisch; seine Zusammensetzung nähert sich der Formel $5\text{CoSO}_3 \cdot \text{Co}(\text{OH})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$:

	Berechnet		Gefunden		
6Co	351.6	36.46 %	36.29	36.16	36.89 %
5SO ₃	399.3	41.40 "	42.89	42.96	—
2(OH)	33.92	3.51 "	—	—	—
10H ₂ O	179.6	18.63 "	—	—	—
	964.42	100.00 "			

Die wie zuvor bereiteten Lösungen wurden ferner unter Einleiten von Wasserstoff in ein starkwandiges Rohr eingefüllt und dieses zugeschmolzen. Dasselbe wurde sodann im Wasserbade 3 Stunden erhitzt. Beim Öffnen nach dem Erkalten machte sich der Geruch nach schwefliger Säure bemerklich; der Niederschlag war hell rosenrot, wie in dem früheren Versuche, und wurde, wie dort, schliesslich mit Alkohol ausgewaschen.

Die Analyse zweier gleichmäfsig dargestellter Präparate ergab:

I. 0.3582 g Substanz lieferten 0.4836 g BaSO_4 , entsprechend 0.1659 g oder 46.31 % SO_3 ;

0.2654 g Substanz enthielten 0.1002 g oder 37.37 % Co.

II. 0.3190 g Substanz erforderten 36.48 ccm $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung, entsprechend 0.14566 g oder 45.66 % SO_3 ; 0.2180 g lieferten 0.0806 g oder 36.97 % Co.

Das Atomverhältnis ist hier $\text{Co} : \text{SO}_3 = 1.102 : 1$, und die Zusammensetzung wird wiedergegeben durch die Formel $10\text{CoSO}_3 \cdot \text{Co}(\text{OH})_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$:

	Berechnet		Gefunden	
11Co	644.6	36.91 %	37.37	36.97 %
10SO ₃	798.6	45.73 „	46.31	45.66 „
2(OH)	33.92	1.94 „	—	—
15H ₂ O	269.4	15.42 „	—	—
	1746.52	100.00 „		

Dafs das Salz weniger basisch ist, als das kalt gefällte, wird auch hier darin begründet sein, dafs die abgespaltene schweflige Säure nicht entweichen konnte.

Von basischen Kobaltkarbonaten, wie sie durch Fällen von Kobaltlösungen mit Alkalikarbonaten erhalten werden, sind untersucht worden: ¹ $5\text{CoO} \cdot 2\text{CO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $3\text{CoO} \cdot \text{CO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und $4\text{CoO} \cdot \text{CO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; dieselben sind sämtlich weit basischer, als die vorstehend beschriebenen basischen Sulfite des Kobalts.

Nickel.

Das normale Nickelsulfit, NiSO_3 , dargestellt durch Auflösen des Hydroxyduls in schwefliger Säure, wird von verschiedenen Autoren beschrieben. FORDOS und GÉLIS ² erhielten es mit $6\text{H}_2\text{O}$ krystallisiert, MUSPRATT ³ ebenso, ausserdem aber auch ein Salz mit $4\text{H}_2\text{O}$; RAMMELSBERG ⁴ konnte nur das Salz mit $6\text{H}_2\text{O}$ erhalten, RÖHRIG ⁵ bestätigt jedoch die Existenz der beiden Verbindungen $\text{NiSO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $\text{NiSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. RAMMELSBERG versuchte auch, durch doppelte Umsetzung zwischen Nickelsulfat und Natriumsulfit das Nickelsulfit darzustellen, machte jedoch dabei die Wahrnehmung, dafs der aus der Lösung, namentlich beim Erwärmen, ausfallende hellgrüne Niederschlag sich an der Luft rasch dunkel färbt; eine Analyse desselben hat er nicht ausgeführt, spricht jedoch die Vermutung aus, dafs sich hierbei ein basisches Salz bildet.

Ein Vorversuch, den wir anstellten, bestätigte die Veränderlichkeit des nach der Gleichung



¹ BEETZ, *Pogg. Ann.* **41**, 490; H. ROSE, *Pogg. Ann.* **84**, 551; SETTERBERG, *Pogg. Ann.* **19**, 55; WINKELBLECH, *Lieb. Ann.* **13**, 263.

² *Journ. pr. Chem.* [1] **29**, 291. — ³ *Lieb. Ann.* **50**, 281.

⁴ *Pogg. Ann.* **67**, 391. — ⁵ *Journ. pr. Chem.* [2] **37**, 245.

gebildeten Nickelsulfits an der Luft; in einer Atmosphäre von Kohlensäure oder Wasserstoff liefs sich jedoch der Niederschlag anscheinend unverändert auswaschen und trocknen, namentlich wenn als Waschflüssigkeit schliesslich verdünnter Weingeist angewendet wurde.

Normallösungen beider Salze (28.0 g $\text{Ni}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und 12.58 g Na_2SO_3 , je auf 100 ccm gelöst) wurden mit Kohlensäure gesättigt und unter fortwährendem Durchleiten von Kohlensäure gemischt. Wie beim Kobaltsulfit verschwand auch hier der erst entstandene geringe Niederschlag beim weiteren Durchleiten von Kohlensäure wieder; beim gelinden Erwärmen unter gleichzeitigem Einleiten von Wasserstoff entstand jedoch eine hellgrüne Fällung, während die Flüssigkeit ihre grüne Färbung beibehielt.

Zur Analyse des getrockneten Niederschlages wurde nach der Oxydation mit Brom und Salzsäure das Nickel durch Natronlauge als schwarzes $\text{Ni}_2(\text{OH})_6$ gefällt und als Metall gewogen. 0.2956 g Substanz ergaben 0.2976 g BaSO_4 , entsprechend 0.1022 g oder 34.55% SO_3 ; 0.2103 g lieferten 0.0782 g oder 37.18% Ni.

Das Atomverhältnis ist hier $\text{Ni} : \text{SO}_3 = 1.466 : 1$, das Salz mithin nahezu anderthalbfach basisch; seine Zusammensetzung entspricht annähernd der Formel $2\text{NiSO}_3 \cdot \text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:

	Berechnet		Gefunden
3Ni	175.8	36.84 %	37.18 %
2SO ₃	159.72	33.47 „	34.55 „
2(OH)	33.92	7.11 „	—
6H ₂ O	107.76	22.58 „	—
	477.20	100.00 „	

Das grüne Filtrat von diesem Niederschlage wurde nunmehr einige Zeit zum Sieden erhitzt. Es entstand ein reichlicher hellgrüner Niederschlag, die Flüssigkeit war gleichfalls noch grün gefärbt und roch schwach nach schwefliger Säure, enthielt also wohl noch normales Sulfit, das durch die schweflige Säure in Lösung gehalten wurde.

Die Analyse des Niederschlages ergab:

0.3654 g Substanz ergaben 0.1390 g oder 38.04 % Ni; 0.2546 g ebenso 0.0982 g oder 38.57 % Ni.

0.2097 g verbrauchten 18.95 ccm $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung, entsprechend 0.07567 g oder 36.08 % SO_3 ; 0.2239 g ebenso 20.30 ccm, entsprechend 0.08106 g oder 36.20 % SO_3 .

Das Atomverhältnis ist $\text{Ni} : \text{SO}_3 = 1.423 : 1$, also dem des kalt gefällten Salzes nahe kommend.

Nach LEFORT¹ fällt aus Nickelsalzlösungen durch Natriumkarbonat im wesentlichen ein Nickelkarbonat der Formel $2 \text{NiCO}_3 \cdot 3 \text{Ni(OH)}_2$, mit 2 oder auch 5 Molekeln Wasser; dasselbe ist also 2.5fach basisch. Ein dreifach basisches Karbonat ist der natürlich vorkommende „Zaratit“, $\text{NiCO}_3 \cdot 2 \text{Ni(OH)}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

Wie die vorstehende Untersuchung ergeben hat, fallen bei der Umsetzung von Metallsalzlösungen mit Alkalisulfiten, speziell mit Natriumsulfit, nach dem Schema



stets normal, unabhängig von Temperatur und Verdünnung, die Sulfite von Ag; Ca, Sr, Ba; Cd, $\overset{\text{II}}{\text{Hg}}$ (dieses als Doppelsalz); Tl; Pb; $\overset{\text{II}}{\text{Fe}}$.

Auch die Karbonate der Mehrzahl dieser Metalle fallen bei der analogen Reaktion durch Natriumkarbonat normal aus, basisch dagegen diejenigen des Bleis, Quecksilbers und, bei sehr starker Verdünnung, wohl auch das des Silbers; in Wasser löslich ist das normale Thallokarbonat.

Einen Übergang bilden die Sulfite von Mg, Zn, $\overset{\text{II}}{\text{Sn}}$, (UO_2) , Mn, insofern diese unter günstigen Bedingungen, d. h. bei niedriger Temperatur und aus konzentrierteren (normalen) Lösungen normal fallen oder auch die normalen Salze bei der Umsetzung neben basischen entstehen; sie scheiden sich im letzteren Falle meist aus den Mutterlaugen der basischen Fällungen aus.

In verdünnteren Lösungen, in der Wärme oder beim Behandeln der normalen Sulfite mit heißem Wasser jedoch bilden sich mehr oder minder stark basische Sulfite dieser Metalle.

Die entsprechend dargestellten Karbonate sind ebenfalls basisch, und zwar meist in bedeutend höherem Maße als die Sulfite.

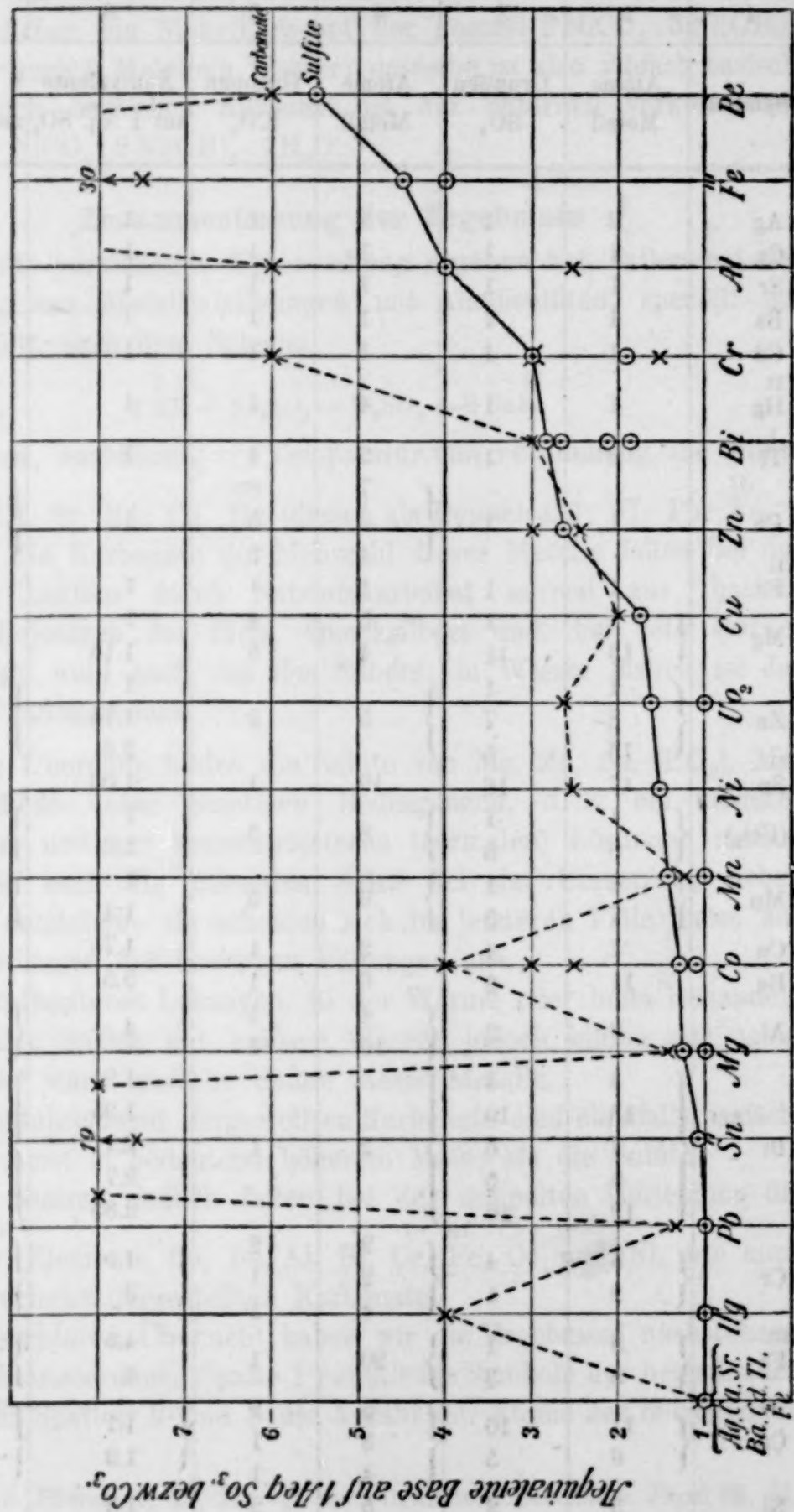
Stets basisch endlich fallen bei der doppelten Umsetzung die Sulfite der Elemente Cu, Be, Al, Bi, Cr, $\overset{\text{III}}{\text{Fe}}$, Co und Ni, wie auch die entsprechend dargestellten Karbonate.

Zur leichteren Übersicht haben wir die Ergebnisse nachstehend tabellarisch angeordnet. Spalte 1 enthält die Symbole der betreffenden Metalle, die Spalten 2 und 3 die Anzahl der Atome des betreffenden

¹ Journ. Pharm. [3] 15, 21; vgl. auch BERTHIER, Ann. Chim. Phys. 13, 61; SETTERBERG, Pogg. Ann. 19, 56.

1	2	3	4	5	6	7
Symbol	Atome Metall	Gruppen SO ₃	Atome Metall	Gruppen CO ₃	Äquivalente auf 1 Äq. SO ₃	Metall auf 1 Äq. CO ₃
Ag	2	1	2	1	1	1
Ca	1	1	1	1	1	1
Sr	1	1	1	1	1	1
Ba	1	1	1	1	1	1
Cd	1	1	1	1	1	1
^{II} Hg	1	1	4	1	1	4
^I Tl	2	1	2	1	1	1
Pb	1	1	{ 7	6	1	{ 1.17
^{II} Fe	1	1	{ 6	5	1	{ 1.2
Mg	{ 1	1	{ 4	3	1	{ 1.33
	13	11	{ 5	4	1.18	{ 1.25
Zn	{ 1	1	{ 4	3	1	{ 1.33
^{II} Sn	{ 8	7	{ 5	2	1.14	{ 2.5
	13	5	{ 19	1	2.6	{ 19
(UO ₂)	{ 1	1	{ 8	3	1.06	{ 2.67
	8	5	{ 6	5	1	{ 1.2
Mn	{ 1	1	{ 2	1	1.75	{ 2
Cu	{ 7	4	{ 6	1	5.5	{ 6
Be	11	2	{ 4	1	4	{ 6
Al	8	3	{ 10	6	1.9	{ 2.5
	{ 5	4	{ 2	1	1.95	{ 3
Bi	{ 13	10	{ 2	1	2.1	{ 2.7
	7	5	{ 2	1	2.85	{ 3
	9	5	{ 2	1	1.9	{ 1.5
Cr	{ 5	4	{ 2	1	3	{ 3
	2	1	{ 4	1	4.5	{ 6
^{III} Fe	{ 3	1	{ 20	1	4	{ 30
	8	3	{ 5	2	1.1	{ 2.5
Co	{ 11	10	{ 3	1	1.2	{ 3
	6	5	{ 4	1	1.5	{ 4
Ni	3	2	5	2		2.5

Vergleichende Uebersicht über die
Zusammensetzung basischer Sulfite und Carbonate.



Metalls und jene der Gruppen SO_3 (Säurerest der schwefligen Säure), wie sie sich aus der Zusammensetzung, bzw. den Formeln der Niederschläge ergeben; in den Spalten 4 und 5 finden sich die entsprechenden Gröfsen für die Karbonate. In Spalte 6 und 7 endlich ist die Menge der Base auf Äquivalente umgerechnet, wobei als Einheit je ein Säurerest SO_3 und CO_3 angenommen wurde.

Einen raschen Überblick gestattet die beigegebene Kurventafel, in welcher die Metalle nach der zunehmenden Basizität ihrer Sulfite angeordnet sind. Über dem Symbole des betreffenden Elementes sind die Äquivalente Basis, die auf je ein Äquivalent SO_3 entfallen, als Senkrechte von entsprechender Länge errichtet gedacht und die Endpunkte durch Ringe bezeichnet; ebenso für die Karbonate, wo die Endpunkte der Senkrechten durch Kreuze angezeigt werden. Die den basischsten Sulfiten entsprechenden Punkte sind durch ausgezogene, diejenigen der Karbonate durch punktierte Linien verbunden. Ein Blick auf die so gebildeten Kurven läßt sofort erkennen, daß von einer Analogie der basischen Sulfite und Karbonate in weiterem Umfange nicht die Rede sein kann. Im allgemeinen sind die Karbonate stärker basisch, als die unter entsprechenden Verhältnissen gebildeten basischen Sulfite, was sich aus der geringeren Avidität der Kohlensäure gegenüber der schwefligen Säure zur Genüge erklärt; innerhalb dieses Rahmens aber machen sich die chemische Natur der Metalle und wohl auch die Löslichkeitsverhältnisse der betreffenden Salze in einem Grade geltend, daß fast jede Regelmäßigkeit verwischt wird. Die beim Zink beobachtete nahe Übereinstimmung zwischen dem basischen Sulfit und Karbonat findet sich ähnlich nur beim Magnesium, Mangan, Kupfer, Wismut und Beryllium wieder.

Wenn die Zusammensetzung der basischen Sulfite auch mit den äußeren Bedingungen der Darstellung etwas wechselt, so gestattet sie doch den Rückschluß auf die stärker oder schwächer basische Natur der betreffenden Metalle gegenüber der schwefligen Säure.

Eingegangen bei der Redaktion am 3. April 1893.

Über die Trennung des Quecksilbers von Wismut auf elektrolytischem Wege.

Von

EDGAR F. SMITH und J. BIRD MOYER.

Die Frage, ob Quecksilber in Gegenwart von Salpetersäure durch den elektrischen Strom vollständig niedergeschlagen werden kann, ist bereits häufig erörtert und bejahend beantwortet worden. Es ergibt sich auch aus dem Studium der vorliegenden Veröffentlichungen über Elektrolyse, daß eine Quecksilberlösung dieser Art für die Fällung letzteren Metalles aus mehreren anderen mit ihm vermengten Metallsalzlösungen häufig anempfohlen wird. So bemerkt der Verfasser in der neuesten Ausgabe (der dritten) von CLASSENS *Quantitative Analyse durch Elektrolyse*, S. 147, bei der Beschreibung seines Verfahrens in der Analyse einer Legierung von Zinn, Blei, Wismut und Quecksilber, wie folgt:

„Aus der salpetersauren Lösung (dem Filtrat von Zinnoxid) kann man zunächst das Quecksilber und einen Teil des Bleies als Superoxyd auf der positiven Elektrode fällen. Um die vollständige Abscheidung des Bleies zu bewirken, unterwirft man die von Quecksilber befreite Lösung nochmals der Elektrolyse, indem man die Schale mit dem positiven Pol des Stromerzeugers verbindet, verdampft zur Bestimmung des Wismuts die bleifreie Lösung zur Trockne und verfährt nach S. 81 etc. etc.“

Diese Anleitung berechtigt sicherlich zur Annahme, daß Quecksilber von Wismut in Gegenwart von Salpetersäure auf elektrolytischem Wege getrennt werden kann. Qualitative Versuche wurden bereits vor Jahren in Bezug auf diese Frage von einem von uns (S.) angestellt, und zwar mit dem Resultat, daß eine gleichzeitige Fällung beider Metalle aus salpetersaurer Lösung eintrat. Daher die Bemerkung in SMITHS *Elektrochemical Analysis*, S. 97, daß „Quecksilber auf elektrolytischem Wege von Silber und Wismut nicht getrennt werden kann“. Vor kurzem angestellte Versuche von SMITH und SALTAR in Bezug auf das Verhalten von Kupfer und Wismut bestätigten letztere Behauptung. Um andere zu überzeugen, daß diese beiden Metalle, Quecksilber und Wismut, auf

elektrolytischem Wege nicht trennbar sind, solange sie sich in salpetersaurer Lösung befinden, unterbreiten wir die letztthin erhaltenen Resultate zur gefälligen Einsicht.

Bei den ersten Versuchen kam die Lösung eines Quecksilbersalzes zur Verwendung, welche in 10 ccm 0.1132 g metallisches Quecksilber enthielt.

Versuch 1.

Zu 10 ccm der Quecksilberlösung (= 0.1132 g metallisches Quecksilber) wurden 5 ccm Salpetersäure (spec. Gew. 1.2) gegeben und mit Wasser auf 180 ccm verdünnt. Auf diese Lösung wirkte ein Strom von 0.6 ccm Knallgas in der Minute ein, und das niedergeschlagene Quecksilber wog 0.1132 g.

Versuch 2.

Die Gewichtsmenge des metallischen Quecksilbers war dieselbe, wie die im ersten Versuch angegebene. Das Volumen der Salpetersäure (spec. Gew. 1.2) belief sich auf 3 ccm, während die Totalverdünnung 180 ccm betrug. Der verwandte Strom erzeugte 0.3 ccm Knallgas in der Minute, und das gefällte Quecksilber wog 0.1137 g.

Versuch 3.

Unter denselben Bedingungen, wie bisher angegeben, nur mit der Ausnahme, daß das zugegebene Säurevolumen 10 ccm betrug und der Strom 0.3 ccm Knallgas in der Minute erzeugte, wog das gefällte Quecksilber 0.1131 g.

Versuch 4.

Bei diesem Versuche bestand der einzige Unterschied zwischen den oben angegebenen Bedingungen darin, daß 15 ccm Säure zu der dem Strome ausgesetzten Lösung hinzugefügt wurden. Das niedergeschlagene Quecksilber wog 0.1131 g und hatte viel mehr das Ansehen von Tropfen, als in irgend einem der vorher angestellten Versuche.

Versuch 5.

Unter Beibehaltung der unter 3 und 4 angegebenen Versuche, nur mit dem Unterschied, daß die Säuremenge auf 25 ccm erhöht wurde, wog das gefällte Quecksilber 0.1083 g. Im Filtrat wurde nicht gefälltes Quecksilber nachgewiesen. Ein zweiter Versuch ergab dasselbe Resultat, jedoch wogen die Metallniederschläge in zwei später angestellten Versuchen, bei Erhöhung des elektrischen Stromes auf 1 ccm Knallgas in der Minute, unter sonst gleichen Bedingungen:

a) 0.1130 g, b) 0.1130 g

und zwar war die Fällung eine vollständige. Es ergibt sich jedoch aus dem Vorhergehenden, daß es angebracht ist, bei Erhöhung der Säuremenge eine gleichzeitige Erhöhung des Stromes eintreten zu lassen.

Es bleibt noch zu bemerken, daß die vom Verfasser angegebene Stromstärke durch Einschaltung eines Voltameters und Elektrolyten bestimmt wurde, ferner, daß die Quecksilberniederschläge mit warmem Wasser und Alkohol ausgewaschen und durch behutsames Blasen auf die in der Hand ruhende Schale, sowie zeitweiliges Stehenlassen über Schwefelsäure getrocknet wurden.

Die vom Verfasser angewandte Wismutlösung enthielt in 10 ccm 0.1432 g metallisches Wismut. Da die Bedingungen für eine vollständige Fällung dieses Metalles aus salpetersaurer Lösung bereits von SMITH und SALTAR angegeben sind, können wir zu einem Bericht über unsere Erfahrungen bei der Trennung dieser Metalle übergehen.

Versuch 1.

10 ccm Quecksilberlösung (= 0.1132 g metallisches Quecksilber), 5 ccm Wismutlösung (= 0.0716 g metallisches Wismut) und 10 ccm Salpetersäure von 1.2 spec. Gew. wurden auf 200 ccm verdünnt und einem Strome ausgesetzt, welcher 0.4 ccm Knallgas in der Minute erzeugte. Das Gewicht des niedergeschlagenen Metalles betrug 0.1821 g. Die Anode war ebenfalls mit Wismutsuperoxyd bedeckt. Die Ausscheidung der Metalle war eine vollständige, aber das Quecksilber enthielt Wismut.

Versuch 2.

Bei Beobachtung der unter 1 angegebenen Bedingungen, jedoch Erhöhung des Säurevolumens auf 15 ccm, wog der Metallniederschlag 0.1850 g. Die Anode zeigte Wismut an, so daß dieses Metall wiederum an beiden Polen auftrat.

Versuch 3.

In diesem Falle wurde die Säuremenge auf 25 ccm erhöht und der Strom auf 0.2 ccm Knallgas in der Minute erniedrigt. Die Fällung der Metalle erwies sich als unvollständig, während Wismut an beiden Polen auftrat. Bei Wiederholung des Versuches erwies sich die Fällung als unvollständig.

Versuch 4.

Der Strom wurde auf 0.8 ccm Knallgas in der Minute erhöht. Die Fällung war vollständig, aber Wismut trat an beiden Polen auf.

Versuch 5.

Bei diesem Versuch wurden die folgenden Bedingungen beobachtet: 10 ccm Quecksilberlösung (= 0.1132 g metallisches Quecksilber), 2 ccm Wismutlösung (= 0.0358 g metallisches Wismut), 25 ccm Salpetersäure (spec. Gew. 1.3) wurden auf 180 ccm verdünnt und der Einwirkung eines Stromes ausgesetzt, welches 1.5 ccm Knallgas in der Minute erzeugte. Das niedergeschlagene Quecksilber wog 0.1441 g. Der positive Pol war mit Wismutsuperoxyd bedeckt. Das Quecksilber enthielt metallisches Wismut. Die Fällung der Metalle war eine vollständige.

Versuch 6.

Unter gleichen Bedingungen, wie unter 5 angegeben, wog das niedergeschlagene Quecksilber 0.1445 g, und die Anode war mit Wismutsuperoxyd bedeckt.

Versuch 7.

Bei diesem Versuche bestand die einzige Änderung der unter 6 erwähnten Bedingungen in der Verminderung der Wismutmenge auf 0.0179 g. Das niedergeschlagene Quecksilber wog 0.1290 g und enthielt Wismut. Die Anode war mit Wismutsuperoxyd überzogen. Die Fällung der Metalle war vollständig.

Versuch 8.

Unter ähnlichen Bedingungen, wie in 7, nur mit der Ausnahme, daß der Strom 1.4 ccm Knallgas in der Minute abgab, wog das niedergeschlagene Quecksilber 0.1284 g. Die Anode wies Wismutsuperoxyd auf.

Es ergab sich demnach, daß die Metalle gleichzeitig niedergeschlagen werden. Zeitweilig schien sich sogar das Wismut früher auszuscheiden, als das Quecksilber, und zwar war dies unter den verschiedensten Bedingungen der Fall. Es ist daher unsere Ansicht, daß die von CLASSEN vorgeschlagenen Bedingungen (siehe oben) so modifiziert werden sollten, daß sie mit den von uns angegebenen Thatsachen, sowie mit seiner eigenen persönlichen in den *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1880) **19**, 325 veröffentlichten Beobachtung übereinstimmen. Darin heißt es:

„Von Wismut konnte das Quecksilber auf diese Weise nicht getrennt werden. Beide Metalle scheiden sich gleichzeitig aus der sauren Lösung aus.“

Chemisches Universitäts-Laboratorium von Pennsylvanien, Philadelphia.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. April 1893.

Über die Einwirkung von flüssigem Chlor auf Metallchloride.

Von

ALEX. CLASSEN und B. ZAHORSKI.

Chloride, welche den höheren Sauerstoffverbindungen der Metalle entsprechen, sind nur wenige bekannt. Da derartige Verbindungen theoretisch von Interesse sind, so haben wir uns mit Versuchen zur Darstellung derselben beschäftigt. Im folgenden berichten wir zunächst über das

Bleitetrachlorid.

Während das Blei in organischen Verbindungen häufiger als tetravalent auftritt,¹ ist dasselbe in anorganischen Verbindungen durchweg zweiwertig. Es haben sich daher zur Entscheidung der Frage der Wertigkeit s. Z. verschiedene Chemiker bemüht, Salze darzustellen, in welchen das Blei als vierwertiges Metall vorhanden ist. Eine Verbindung, welche das Interesse der Chemiker besonders beanspruchte, ist die des Bleies mit Chlor. MILON² machte zuerst die Beobachtung, daß ein höher chloriertes Produkt, als das normale Bleichlorid, sich bildet, wenn man Bleisuperoxyd in kalter, konzentrierter Salzsäure auflöst. Die resultierende, stark gelb gefärbte Flüssigkeit zersetzte sich mit Wasser und Alkalien unter Abscheidung von Bleisuperoxyd. Aus diesem Verhalten schloß MILON die Anwesenheit einer neuen Verbindung des Bleies mit Salzsäure, oder möglicherweise die von Bleitetrachlorid.

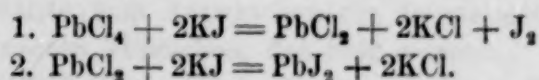
SOBRERO und SELMI³ fanden, daß eine kalte, konzentrierte Chlornatriumlösung beim Sättigen mit Chlor größere Mengen von Bleichlorid zu lösen im stande ist, und konstatierten dieselben in dieser Lösung ein bestimmtes Mengenverhältnis zwischen Chlornatrium und etwaigem Bleitetrachlorid, nämlich 9NaCl auf 1PbCl₄. RIVOT, BEUDANT und DAGUIN⁴ bestätigten 1853 die Versuche von MILON und wollten

¹ Bleitetraphenyl-tetratolyl u. s. w. Vgl. A. POLIS. *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1887), 716, 3331.

² *Journ. pharm.* [2], 28, 299. — ³ *Jahresber.* (1850), 322.

⁴ *Ann. min.* [5] 4, 239.

dieselben beim Verdunsten einer Lösung von Bleisuperoxyd in kalter, konzentrierter Salzsäure im Vacuum über Kalilauge neben den Krystallen des normalen Bleichlorids auch solche von Bleitetrachlorid erhalten haben. Die Möglichkeit der Darstellung von krystallisiertem Bleitetrachlorid wird von NICKLES¹ mit Recht bestritten; letzterer beobachtete die Bildung einer Lösung von Bleitetrachlorid beim Chlorieren von Bleidichlorid, bei Gegenwart einer konzentrierten Lösung eines Alkalichlorids oder von Calciumchlorid. Auf Grund dieser Beobachtungen entwickelt nun SCHIFF² zuerst die Theorie der Tetravalenz des Bleies. Während NICKLES die Beständigkeit der Lösung von Bleitetrachlorid in Alkalichloriden nachwies, konstatierte DITTE³ dasselbe für die Lösung dieses Chlorids in konzentrierter Salzsäure. NIKOLJUKIN⁴ war der erste, welcher das Bleitetrachlorid in Form einer festen Verbindung, als Bleitetrachlorid-Chlorammonium, indes, wie wir nachweisen werden, in sehr unreinem Zustande, abschied. Derselbe stellte zunächst eine salzsaure Lösung von Bleitetrachlorid dar, indem er Bleisuperoxyd in zugeschmolzenen Röhren der Wirkung von kalter, konzentrierter Salzsäure aussetzte und die Flüssigkeit einer kalten, konzentrierten Lösung von Chlorammonium hinzufügte. Es scheidet sich hierbei das schwer lösliche Doppelsalz von Bleitetrachlorid-Chlorammonium aus, während das entsprechende Doppelsalz des Bleidichlorids in Lösung bleibt. Nach diesem Verfahren erhielt NIKOLJUKIN nur minimale Quantitäten eines unreinen Doppelsalzes, welches indes, neben Bleidichlorid, unzweifelhaft Bleitetrachlorid enthielt. Eine Formel für diese Verbindung aufzustellen, vermochte NIKOLJUKIN daher nicht; derselbe beschränkte sich vielmehr darauf, das Verhältnis von Blei zum Chlor festzustellen auf Grund der Reaktion, welche zwischen Bleitetrachlorid und Jodkaliumlösung eintritt. Das aus letzterer Lösung ausgeschiedene Jod wurde mittelst Natriumthiosulfat bestimmt. NIKOLJUKIN findet nach diesem Verfahren 40.6% Chlor, d. h. die ganze, im Bleitetrachlorid enthaltene Chlormenge (berechnet 40.69%), während nur die Hälfte hiervon, das wirksame Chlor in Reaktion tritt, denn die Umsetzung zwischen Jodkalium und Bleitetrachlorid kann nach unseren Untersuchungen nur nach folgender Gleichung verlaufen:



¹ *Compt. rend.* **63**, 1118. — ² *Ber. deutsch. chem. Ges.* **8**, 1198.

³ *Compt. rend.* **91**, 765. — ⁴ *Journ. d. russ. phys. chem. Ges.* (1885), 207.

Beim Titrieren mit Natriumthiosulfat werden daher nur zwei freie Jodatome, entsprechend zwei Chloratomen, gefunden, während die beiden anderen Chloratome, an Blei gebunden, sich gegen Jodkalium indifferent verhalten, d. h. sich nicht unter Jodausscheidung umsetzen. Es ist ferner bei Beurteilung des Gesamtchlors von 40.6% zu berücksichtigen, daß diese Zahl das Verhältnis von Chlor zum Blei in reinem Bleitetrachlorid ausdrückt und die absolute Menge bedeutend kleiner ist, da nicht das Tetrachlorid selbst, sondern ein Doppelsalz mit Chlorammonium untersucht wurde.

Aus den erwähnten Arbeiten geht hervor, daß weder das Bleitetrachlorid, noch eine Verbindung desselben im reinen Zustande erhalten bzw. analysiert wurde und die Existenz dieses Chlorids mehr angenommen als bewiesen worden ist.

Bei unseren Studien über die Einwirkung von flüssigem Chlor auf verschiedene Metalle und Metallsalze gelang es uns, u. a. das Bleitetrachlorid in Form verschiedener Doppelsalze in beliebig großer Menge darzustellen und die Verbindungen genauer zu untersuchen. Die Darstellung geschah durch Einwirkung von flüssigem Chlor auf festem Bleidichlorid, bei Gegenwart von rauchender Salzsäure.¹ Nach vielen Versuchen, diese Reaktion unter Druck in verschiedenen zu diesem Zweck konstruierten Apparaten auszuführen, sind wir zur Anwendung der gewöhnlichen kleinen Bierflaschen mit sogenanntem Patentverschluß übergegangen, welche sich als sehr zweckmäßig erwiesen. Die Flasche wurde mit ca. 200 ccm rauchender Salzsäure und 25 g Bleidichlorid beschickt, in eine Kältemischung (Eis und Kochsalz) gestellt, flüssiges Chlor hinzugegeben und der mit Gummikappe versehene Porzellanstöpsel aufgedrückt. Der Inhalt dieser Flasche wies zwei Flüssigkeitsschichten auf, die untere aus Chlor und die obere aus Salzsäure, bzw. Bleichloridlösung. Nach 30 bis 40 Stunden war alles feste Bleichlorid verschwunden und eine homogene, gelbe Flüssigkeit von starkem Chlorgeruch gebildet. Bevor die Flasche geöffnet wurde, mußte, um ein Herausschleudern des Inhalts zu verhüten, der Inhalt auf etwa -30°C . (durch feste Kohlensäure und Äther) abgekühlt werden. Versuche, aus der Lösung des Bleitetrachlorids in Salzsäure ersteres rein zu isolieren, sind bislang ohne Erfolg geblieben.

¹ Flüssiges Chlor wirkt auf metallisches Blei und auf festes Bleichlorid ohne Zusatz von Salzsäure nicht ein, ebensowenig auf Bleisuperoxyd oder Mennige.

Bleitetrachlorid-Chlorammonium.

Wenn man die salzsaure Lösung von Bleitetrachlorid nach der Vorschrift von NIKOLJUKIN zu einer Chlorammoniumlösung hinzufügt, so scheidet sich, je nach der Menge von Salzsäure, ein Doppelsalz mit beigemengtem Chlorammonium aus, was folgende Analysen beweisen:¹

	I	II	III	IV	V
Wirksames Chlor	8.8 ‰	11.71 ‰	10.62 ‰	13.3 ‰	13.26 ‰
Blei	25.91 „	34.21 „	34.27 „	38.95 „	42.66 „

In dem reinen von uns dargestellten Doppelsalz beträgt die berechnete Menge des wirksamen Chlors 14.68‰ und die des Bleies 42.85‰.

Verfährt man in der Art, daß man eine kalte, konzentrierte Chlorammoniumlösung nach und nach zu der salzsauren Lösung des Bleitetrachlorids hinzugiebt, so daß ein Teil des letzteren nicht in Doppelsalz übergeführt wird, so erhält man ein reines Produkt. Es ist erforderlich, den erhaltenen Niederschlag ohne Verzug mit Hilfe der Saugpumpe von der Flüssigkeit zu trennen und zur Entfernung des noch in Lösung befindlichen Bleitetrachlorids 5—6 mal mit kalter konzentrierter Salzsäure auszuwaschen. Das Bleitetrachlorid-Chlorammonium wird zunächst auf Thonplatten und dann mehrere Tage im Exsiccator über Kalk oder Natriumhydroxyd getrocknet. Die Masse ist alsdann trocken genug, um dieselbe zu pulverisieren und im Dampfbade gänzlich von Salzsäure zu befreien. Zersetzung des Salzes tritt erst bei einer Temperatur über 120° C. ein, so daß das Trocknen im Dampfbade ohne Gefahr ausgeführt werden kann. Zur Analyse benutzten wir Salze, welche bei 80° C. bis zum konstanten Gewicht getrocknet wurden. Im folgenden geben wir, um die Konstanz der Zusammensetzung darzuthun, die Resultate, welche wir mit zwei zu verschiedenen Zeiten dargestellten Doppelsalzen erhalten haben.

Doppelsalz I.

	Gefunden		Berechnet
Blei	42.67‰	42.72‰ ²	42.85‰
Gesamtchlor	46.89 „	46.68 „ ³	47.70 „
Wirksames Chlor	14.71 „	14.59 „ ⁴	14.68 „
Ammonium	9.28 „	9.18 „ ⁵	9.45 „

¹ NIKOLJUKIN benutzte zum Auswaschen des Doppelsalzes Chlorammoniumlösung, welche, nach unseren Versuchen, das Salz zersetzt.

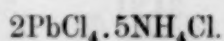
² Bestimmung als Bleisulfat und als Superoxyd durch Elektrolyse lieferten sehr gut übereinstimmende Resultate.

^{3 4 5} Die zu diesen Ziffern gehörenden Anmerkungen befinden sich auf folgender Seite.

Doppelsalz II.

Blei	42.71 %	42.60 %
Gesamtchlor	46.94 „	46.85 „
Wirksames Chlor	14.51 „	14.60 „
Ammonium	9.31 „	9.22 „

Aus vorstehenden Analysen berechnet sich für das Bleitetra-
chlorid-Chlorammonium die Formel:



Das Doppelsalz stellt ein citronengelbes krystallinisches Pulver dar, welches in vollkommen trockenem Zustande in luftdicht schließenden Flaschen lange Zeit unzersetzt erhalten werden kann. Durch schwaches Erwärmen wird das Doppelsalz intensiv orange; eine Zersetzung desselben läßt sich erst bei Temperaturen über 120° C. konstatieren.

Durch Wasser erleidet das Bleitetrachlorid-Chlorammonium Zersetzung, welche verschieden verlaufen kann. Wenig Wasser löst das Doppelsalz mit schwach gelber Farbe auf, welche Färbung nach kurzer Zeit, beim Erwärmen sofort, unter Abscheidung von Bleidichlorid verschwindet. Bei dieser Zersetzung ist der charakteristische Geruch der unterchlorigen Säure bemerkbar. Fügt man zu der erhaltenen gelben Lösung mehr Wasser hinzu, so färbt sich dieselbe schön klar braun; nach wenigen Augenblicken scheidet sich dann nach und nach ein brauner Niederschlag aus, welcher als Bleisuper-

* Nach der VOLHARDSchen Methode in der Art bestimmt, daß zu einer abgemessenen überschüssigen Silbernitratlösung das abgewogene Bleitetrachloriddoppelsalz nach und nach in kleinen Mengen hinzugegeben und geschüttelt wurde, bis die gelbe Farbe des Doppelsalzes verschwunden war. Es wurde alsdann einige Zeit unter Umrühren erwärmt und nach dem Erkalten Salpetersäure und 5 ccm Eisenalaunlösung hinzugefügt und der Silberüberschuß mittelst Rhodanammonium titriert.

⁴ Zur Bestimmung wurde das Doppelsalz zu einer konzentrierten Jodkaliumlösung zugegeben und umgerührt, bis das Doppelsalz zersetzt war. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde das ausgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfat titriert.

⁵ Wenn man das Ammoniak in der Art zu bestimmen versucht, daß man eine abgewogene Menge des Doppelsalzes mit Natronlauge kocht und das frei werdende Ammoniak in titrierte Salzsäure überführt, so erhält man infolge Bildung von Natriumhypochlorid und Einwirkung desselben auf das Ammoniumsalz zu niedrige Resultate. Zur Ausführung der Bestimmung reduzierten wir zunächst das Doppelsalz, indem wir eine abgewogene Menge mit etwas Schwefelwasserstoffwasser versetzten, nach einigem Stehen mit Salzsäure ansäuerten und erwärmten, bis Schwefelwasserstoff nicht mehr bemerkbar war. Die erhaltene Lösung konnte alsdann mit Natronlauge destilliert werden.

oxyd konstatiert wurde. Zerlegt man das Doppelsalz mit größeren Mengen von Wasser, so erhält man ziemlich alles Blei in Form von Superoxyd. Es kommt jedoch hierbei darauf an, ob man ein und dieselbe Menge von Wasser rasch oder nach und nach hinzugiebt; die erhaltenen Mengen von Bleisuperoxyd können bei derselben Quantität von Doppelsalz demnach verschieden ausfallen. Zusatz von Alkalien beschleunigt die Zersetzung der wässerigen Lösung; ähnlich wirken Natrium- und Ammoniumacetat. Erwärmt man das Doppelsalz mit einer Alkalichloridlösung, so tritt kein Bleisuperoxyd, sondern Bleichlorid auf.

Das Bleitetrachlorid verhält sich demnach geringen Mengen von Wasser gegenüber wie ein unstabiles Salz des vierwertigen Bleies, welches sich in Bleichlorid und in Chlor spaltet, welches letzteres Anlaß zur Bildung von unterchloriger Säure giebt. Größeren Mengen von Wasser gegenüber verhält sich das Bleitetrachlorid wie ein Säurechlorid, indem hierbei die Bleisäure

$$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{Pb} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array} \text{ oder } \begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{Pb}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array} \text{ frei wird. Es ist zu vermuten, daß in dem}$$

Augenblicke, in welchem die Lösung durchsichtig braun gefärbt erscheint, Bleisäure als solche vorhanden ist und erst in dem Momente der Trübung das Anhydrid, das Bleisuperoxyd ausfällt.

Konzentrierte Salzsäure, Eisessig und Äther zersetzen das Bleitetrachlorid-Chlorammonium nicht, dagegen wirkt Alkohol zersetzend unter Bildung von Aldelyd ein. Beim Überleiten von völlig trockenem Ammoniakgas über das Doppelsalz beobachtet man keine Veränderung desselben; bei Gegenwart von Wasser bräunt sich die Verbindung unter Ausscheidung von Bleisuperoxyd. Da das Bleitetrachlorid mit verschiedenen anderen anorganischen Chloriden keine unlöslichen Doppelsalze bildet, so haben wir versucht, Salze mit organischen Basen zu erhalten. Als solche haben wir zunächst Chinolin und Pyridin in Betracht gezogen. In der That liefern salzsaures Chinolin und salzsaures Pyridin schwer lösliche Verbindungen, welche man ohne Schwierigkeit in größeren Mengen rein darstellen kann.

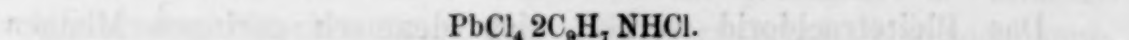
Bleitetrachlorid-Chinolinchlorhydrat.

Fügt man zu der salzsauren Lösung des Bleitetrachlorids unter starker Abkühlung eine solche von Chinolinchlorhydrat, so bildet sich sofort ein citronengelber krystallinischer Niederschlag, welcher nach sofortiger Filtration mit der Saugpumpe und Auswaschen mit

kalter, konzentrierter Salzsäure aus reinem Doppelsalz besteht, welches wie das Ammoniumdoppelsalz behandelt wurde. Die Analyse dieser Verbindung, resp. die Bestimmung von Blei, Gesamtchlor und von wirksamem Chlor nach den früher angegebenen Methoden lieferte folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
Blei	30.78 %	30.43 %
Gesamtchlor	30.12 „	30.28 „
Wirksames Chlor	10.28 „	10.42 „

Aus diesen Werten berechnet sich die Formel:



Dieses Doppelsalz ist weit beständiger, als das Bleitetrachlorid-Chlorammonium; dasselbe kann auch bis über 120° C. ohne Zersetzung erhitzt werden. Beim Erwärmen färbt sich das Salz tief orange, welche Färbung noch einige Zeit nach dem Erkalten bestehen bleibt. Das Verhalten des Salzes gegen Wasser ist ein analoges, wie das des Chlorammoniumdoppelsalzes. Durch freies Chinolin oder Pyridin tritt Zersetzung unter Ausscheidung eines dunklen Niederschlages ein. In heißem salzsauren Chinolin löst sich das Salz ziemlich leicht auf, beim Erkalten unzersetzt auskrystallisierend. Erhitzt man indes die Lösung längere Zeit zum Kochen, so krystallisiert beim Erkalten ein weißes Salz aus, welches wahrscheinlich aus Bleidichlorid mit Chinolinchlorid besteht. In konzentrierter kalter Salzsäure ist das Doppelsalz ebenfalls löslich, und zeigt diese Lösung in ihrem Verhalten Übereinstimmung mit der vorhin erwähnten.

Über die Einwirkung von Brom- und Jodkalium auf Bleitetrachloridchinolinchlorhydrat.

Bleitetrachloridchlorammoniumdoppelsalz zu einer konzentrierten Lösung von Brom- oder Jodkalium hinzugefügt, zersetzt sich fast augenblicklich unter Ausscheidung von Brom, resp. Jod.

Durch Umsetzung von Bleitetrachloridpyridinchlorhydrat mit den genannten Salzen entstehen Verbindungen, welche sich schon in der Kälte leicht zersetzen. Ein anderes Verhalten zeigt das Bleitetrachloridchinolinchlorhydratdoppelsalz, welches durch Umsetzung mit Brom- und Jodkalium beständige Verbindungen bildet. Fügt man

¹ Zur Bestimmung des Bleies durch Elektrolyse als Superoxyd mußte zur Entfernung des Chinolins die Verbindung zunächst mit Schwefelwasserstoff zersetzt werden.

zu einer kalt gesättigten Lösung von Bromkalium unter Abkühlung kleine Portionen von fein gepulvertem Bleitetrachloridchinolinchlorhydrat, so geht die gelbe Farbe des Pulvers allmählich durch tieforange in mennigrot über, und die Lösung färbt sich schwach gelb; es ist zur vollständigen Zersetzung erforderlich, die Masse zu verreiben, bis keine gelbe Punkte mehr sichtbar sind. Da die Verbindung in Berührung mit der Mutterlauge sich teilweise zersetzt, so wird der Niederschlag möglichst bald abgeprefst und auf Thonplatten getrocknet.

Die Analyse der im Vacuum bis zum konstanten Gewicht getrockneten Substanz ergab:

	Gefunden	Berechnet
Brom	50.79% 50.71%	50.60%
Blei	21.62 „	21.81 „

entsprechend der Formel: $\text{PbBr}_4\text{C}_9\text{H}_7\text{NHBr}$.¹

Die Verbindung bildet ein schweres zinnoberrotes Pulver, welches sich in Wasser von gewöhnlicher Temperatur unter partieller Zersetzung auflöst. Kochendes Wasser zersetzt die Substanz rascher, unter Abgabe von Brom; beim Erkalten krystallisieren leicht gelb gefärbte verfilzte Nadeln aus, welche wahrscheinlich aus einer Verbindung von Bleibromid mit Chinolinbromhydrat, gemengt mit Bleibromid, bestehen. Wir konstatierten in derselben 43.5 — 43.65% Brom und 45.37% Blei und qualitativ Chinolin.

Alkalihydroxyde und Karbonate liefern beim Kochen einen bleisuperoxydhaltigen Niederschlag unter gleichzeitiger Ausscheidung von Chinolin. Durch Alkohol wird der Verbindung Brom entzogen.

Ganz analog wie mit Bromkalium setzt sich das Bleitetrachloridchinolinchlorhydrat mit Jodkalium um; es resultiert ein braunschwarzes Pulver, welches folgende Zusammensetzung besitzt:

	Gefunden	Berechnet
Jod	62.25% 62.20%	62.00%
Blei	16.63 „	16.79 „

entsprechend der Formel $\text{PbJ}_4\text{C}_9\text{H}_7\text{NHJ}$.²

¹ Mit Jodkalium zersetzt sich die Verbindung unter Jodausscheidung und Bildung eines schwarzbraunen Niederschlages. Durch Titration wurden 14 bis 14.3% wirksames Brom gefunden; die obige Formel verlangt 16.8%. Die Umsetzung mit Jodkalium ist demnach nicht quantitativ.

² Die direkte Bestimmung des wirksamen Jods ergab wie bei der Bromverbindung zu niedrige Werte, da die Umsetzung eine unvollständige ist. Gefunden wurden 17.5 und 18%; die berechnete Menge beträgt 21.01%.

Die braunschwarze, an Mangansuperoxyd erinnernde Substanz erhält beim Zerreiben im Mörser Metallglanz. Durch Wasser zersetzt sich dieselbe unter Ausscheidung von Bleijodid. Beim Kochen entweichen reichlich Joddämpfe. Alkalihydroxyde und kohlensaure Alkalien bilden einen Niederschlag, in welchem Bleisuperoxyd nachgewiesen werden kann. Alkohol und Äther entziehen der Verbindung Jod.

Nach den Analysen und Reaktionen sind die beiden beschriebenen Verbindungen wohl als höher bromierte und jodierte Bleisalze anzusprechen. Gegen die Annahme, daß das durch Bleitetrachlorid ausgeschiedene Brom, resp. Jod an Chinolin addiert wird, sprechen vorzugsweise folgende Thatsachen:

1. Die Farbe der Jodadditionsprodukte ist eine dunkelgrüne, während das von uns dargestellte Salz eine braunschwarze Farbe besitzt;

2. sind bislang nur Additionsprodukte des Chinolins mit 2 oder 4 Atomen Brom, resp. Jod bekannt.¹ Hiernach könnten die obigen Verbindungen die Zusammensetzung: $\text{PbBr}_2\text{C}_9\text{H}_7\text{NBr}_2\text{HBr}$ oder $\text{PbBr}_22\text{C}_9\text{H}_7\text{NBr}_2\text{HB}$ besitzen. Die erstere Verbindung entspricht einem Bromgehalt von 54.1% und einem Bleigehalt von 28.02%, die zweite 65.4% Brom und 21.1% Blei, gegenüber 50.79% Brom und 21.62% Blei, welche wir konstatiert haben. Möglich ist indes die Bildung einer Verbindung von der Formel: $\text{PbBr}_2\text{C}_9\text{H}_7\text{NBr}_2\text{HB} + \text{C}_9\text{H}_7\text{NHBr}$, welche ebenfalls 50.6% Blei und 21.81% Brom verlangt.

Bleitetrachlorid-Pyridinchlorhydrat.

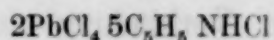
Dieses Salz bildet sich auf gleiche Art, wie das vorhin beschriebene Chinolin-Doppelsalz als tief gelber, in konzentrierter, kalter Salzsäure schwer löslicher krystallinischer Niederschlag. In Pyridin ist das Doppelsalz leicht auflöslich; aus konzentrierter heißer Flüssigkeit krystallisieren gelbe Nadeln aus, und erstarrt die Mutterlauge zu einer gelben, wachsartigen Masse.

Die Analyse der Doppelsalze ergab folgende Werte:

	Gefunden		Berechnet
Blei	32.3%		32.4%
Gesamtchlor	35.85 „	36.0%	36.1 „
Wirksames Chlor	11.2 „	11.2 „	11.1 „

¹ BEILSTEIN, 3, 741.

aus welchen sich die Formel



herleitet. Das Salz hat demnach dieselbe Zusammensetzung wie das Bleitetrachlorid-Chlorammonium. Die Eigenschaften desselben sind übereinstimmend mit den beiden oben beschriebenen Verbindungen.

An dieser Stelle mag bemerkt werden, daß das Bleitetrachlorid-Chlorammonium sich ohne Chlorentwicklung in heißem Pyridinchlorhydrat auflöst und aus dieser Lösung beim Erkalten sich kleine citronengelbe Krystalle ausscheiden, welche nach dem Trocknen, mit Natronlauge erwärmt, starken Pyridingeruch, aber kein Ammoniak entwickeln. Das Pyridinchlorhydrat scheint demnach an die Stelle des Chlorammoniums zu treten und mit Bleitetrachlorid das erwähnte Doppelsalz zu bilden.

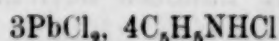
Zum Vergleich der Doppelsalze des Bleitetrachlorids mit Chinolin- resp. Pyridinchlorhydrats mit den entsprechenden Doppelverbindungen des einfachen Bleichlorids haben wir auch letztere, welche unseres Wissens nach unbekannt sind, dargestellt.

Bleidichlorid-Pyridinchlorhydrat.

Beim Kochen von reinem krystallisierten Bleichlorid mit einer Lösung von Pyridinchlorhydrat löst sich ersteres in ziemlich großen Mengen auf und scheidet sich aus der abfiltrierten Flüssigkeit Bleichlorid-Pyridinchlorhydrat in Form von glänzenden Nadeln aus. Die erhaltenen Krystalle werden zuerst auf einer Thonplatte und alsdann zwischen Filtrierpapier unter Druck längere Zeit belassen. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
Blei	48.29%	48.4 %
Chlor	27.34 „ 27.38%	27.44 „

aus welchen sich die Formel



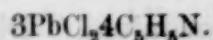
ableitet. Durch Alkohol und Salzsäure wird das Salz unter Abscheidung von Bleichlorid zersetzt.

Bleidichlorid-Pyridindoppelsalz.

In kochendem Pyridin löst sich das Bleichlorid ziemlich schwer auf, 100 ccm desselben etwa 1.5 g. Beim Erkalten dieser Lösung krystallisieren dünne, lange, farblose Nadeln aus. Selbst gut ge-

trocknete Krystalle zeigen noch Pyridingeruch, welches durch Lösungsmittel ohne Zersetzung der Verbindung nicht entfernt werden kann.

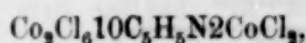
Die Analyse führte zu der Formel



	Gefunden	Berechnet
Blei	53.74%	53.8 %
Chlor	18.45 „ 18.43%	18.45 „

Wir gestatten uns schliesslich noch, zu erwähnen, dass beim Verdunsten einer Lösung von Bleitetrachlorid in Salzsäure Krystalle von Bleidichlorid in Form von rhombischen Blättchen, oft von 1 cm Länge, sich ausscheiden. Aus einer Lösung von Bleitetrachlorid in Chlorkalcium nehmen die sich ausscheidenden Krystalle von Bleidichlorid die Form von Pyramiden an. Diese beiden Krystallformen sind auf andere Art auch von SCHABUS¹ erhalten und beschrieben worden.

Flüssiges Chlor wirkt auf festes Kobaltchlorür nicht ein. Chloriert man das genannte Salz bei Anwesenheit von konzentrierter Salzsäure, so bemerkt man nach einiger Zeit, dass die blau gefärbte Lösung in eine hellgrüne übergeht. Versetzt man diese vorher stark abgekühlte Flüssigkeit mit Pyridin bis zum Entstehen einer dunkelgrünen Lösung, so krystallisieren dunkelgrüne Schuppen aus, welche nach dem Absaugen, Auswaschen mit Alkohol (zur Entfernung von Kobaltchlorürverbindungen) und Trocknen kaum nach Pyridin riechen. In Alkohol und Äther ist die Verbindung fast unlöslich, in Chloroform und konzentrierter Salzsäure wenig löslich. Das Salz enthält das Kobalt als ein höheres Chlorid, was aus seinem Verhalten gegen Alkalihydroxyde hervorgeht. Die Analyse desselben führte zu der Formel



welche indes noch der Bestätigung bedarf.

Über diese Verbindung, sowie über andere Chloride werden wir in einer zweiten Mitteilung näheres berichten.

Aachen, Anorganisches Laboratorium der Techn. Hochschule, 13. April 1893.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. April 1893.

¹ Ber. d. Akad. der Wiss. zu Wien 1850.

Über die Methoden zur quantitativen Bestimmung der Borsäure.

Von

ANTON KARL REISCHLE.

Mitgeteilt von GERHARD KRÜSS.

Bei Untersuchungen über die Zusammensetzung künstlich hergestellter Borate, sowie auch bei anderen analytischen Untersuchungen aus dem Gebiete der angewandten Chemie ist es in der letzten Zeit wiederholt zur Geltung gekommen, wie schwierig quantitative Borsäurebestimmungen in wirklich exakter Weise durchführbar sind. Eine gröfsere Anzahl teils direkter, teils indirekter Methoden steht zu unserer Verfügung, und nachdem schon früher bei Untersuchungen über Beryllborate¹ und auch jetzt bei einer Arbeit über Alkaliborate² auch im hiesigen Laboratorium die Schwierigkeiten genauer Borsäurebestimmungen lebhaft empfunden wurden, nahm Herr Dr. A. REISCHLE im vorigen Jahre die folgende vergleichende Prüfung der zumeist gebräuchlichen Verfahren vor, soweit hierüber nicht schon unbestrittene Daten vorlagen.

1. Wägung als basisches Magnesiumborat und Gehaltsbestimmung desselben an Magnesia.

C. MARIGNAC³ schlug vor, eine schwach saure, Borsäure haltende Lösung mit Chlormagnesium und Chlorammonium im Überschufs zu versetzen und einzudampfen. Der Glührückstand, welcher basisch borsäure Magnesia und aus Chlormagnesium entstandene überschüssige Magnesia enthält, wird zur Wägung gebracht und in dem Rückstand die gesamte Magnesia bestimmt; Borsäure berechnet sich aus der Differenz. Vor einiger Zeit versuchten KRÜSS⁴ und MORAHT, diese Methode bei der Analyse von Berylliumboraten zu verwenden, erhielten jedoch hierbei, wie auch bei der Analyse von Borax nach

¹ G. KRÜSS und H. MORAHT, *Lieb. Ann.* **260**, 1890.

² Näheres in einer in Bälde folgenden Mitteilung.

³ *Zeitschr. anal. Chem.* **1**, 405; FRESSENIUS, *Quantitative Analyse*, **1**, 422.

⁴ L. c.

diesem Verfahren, nur sehr ungenügende Resultate. Auch A. REISCHLE versuchte, eingewogene Borsäure auf diesem Wege wiederzugewinnen, jedoch mit dem gleich mangelhaften Ergebnisse, so dafs auf Anführung der betreffenden Analysen verzichtet sei.

2. Bestimmung der Borsäure durch Zersetzung von abgewogenem Natriumkarbonat.

H. ROSE¹ hat vorgeschlagen, die zu analysierende, borsäurehaltige Substanz mit gewogenem überschüssigen Natriumkarbonat zu glühen, die hierbei ausgetriebene Kohlensäure durch Differenzwägung zu bestimmen und die der gefundenen Kohlensäuremenge äquivalente Borsäure zu berechnen. Es ist dies ein ziemlich umständlich durchführbares Verfahren, kann jedoch durch Einhalten bestimmter Vorsichtsmafsregeln annähernd stimmende Resultate ergeben. Da in besonderem diese Methode auf ihren Wert ebenfalls von KRÜSS und MORAHT untersucht wurde, so sei auch hier auf die betreffenden Kontrollanalysen in *Lieb. Ann.* **260**, 184, Anmerkung, hingewiesen.

3. Destillation der Borsäure als Methyl-Ester und Wägung derselben als basisches Calciumkarbonat.

GOOCH² zersetzt in einem selbst konstruierten Apparate das Borat mit Salpetersäure oder mit Essigsäure, destilliert die Flüssigkeit ab und fügt zum Rückstande Methylalkohol, um die Borsäure als Borsäure-Methylester in eine gut verschlossene Vorlage überzudestillieren; diese Operation wird einige Male wiederholt. Das Destillat wird dann mit einer gewogenen Menge frisch geglühten Calciumoxyds zur Trockene verdampft und der Rückstand verglüht; die Gewichtszunahme des Kalkes ergibt die gesuchte Borsäure-Menge. Gooch selbst hat ursprünglich zur Bindung der Borsäure geglühte Magnesia verwendet, und nach Mitteilung von TH. ROSENBLADT³ ist die Magnesia zur Zersetzung des Borsäure-Methylesters thatsächlich zu empfehlen.

Da die GOOCHSche Methode in letzter Zeit wiederholt erwähnt worden ist, so unterzog Herr REISCHLE dieselbe einer eingehenderen Untersuchung.

¹ FRESSENIUS, *Quantitative Analyse*, I. 482. a. — ² *Chem. News.* **55**, 8.

³ *Zeitschr. anal. Chem.* **26**, 18—23.

Der hierzu nötige Apparat wurde genau nach der in *Chem. News.* 55, 12 vorhandenen Zeichnung hergestellt und zu den folgenden Bestimmungen selbst umkrystallisierte Borsäure verwendet.

Analysen.

Angewandte g $B(OH)_3$	Gewogene g CaO	Gefundene g $CaO + B_2O_3$	Gefundene g B_2O_3	Hieraus berechnete g $B(OH)_3$	Von der ange- wandten Bor- säure gefund. Prozente
0.2436	1.2612	1.3860	0.1248	0.2211	90.8
0.3781	1.4106	1.6174	0.2068	0.3664	96.9
0.4016	1.3904	1.6194	0.2290	0.4057	101.0
0.2184	0.9818	1.1005	0.1187	0.2103	96.3

Wenn auch GOOCH nach den von ihm mitgeteilten Analysen Resultate von 100.16 bis 101.37% der angewandten Borsäure erhielt, so gelang es bei den obigen Versuchen Herrn REISCHLE doch nicht, unter den angeführten Bedingungen bessere Resultate als solche zu erhalten, die zwischen 90.8 bis 101% schwanken. Es deckt sich dieser schlechte Ausfall der quantitativen Bestimmungen mit qualitativen Beobachtungen, welche ergaben, daß in der Retorte, aus welcher die Borsäure mit dem Methylalkohol abdestilliert wurde, selbst nach zwölfmaliger Destillation noch nachweisbare Spuren von Borsäure vorhanden waren. Trotzdem erhielt GOOCH, und so auch Herr REISCHLE, in einem Falle bei der Bestimmung mehr Borsäure, als angewendet worden war. Es kann dies davon herrühren, daß überschüssiges Calciumoxyd bei der gemeinschaftlichen Wägung mit Borsäure, beziehungsweise Borat, Kohlensäure und Feuchtigkeit anzieht, und in der That ist ein derartiges Gemenge höchst schlecht zu wägen. — Nimmt man die Wägung des angewandten Kalkes unter gleichen Versuchsbedingungen vor, wie die Wägung des Kalkes + Borsäure, so wird dieser Versuchsfehler möglichst auf ein Minimum beschränkt.

Bei obigen Analysen wurden alle Wägungen auf einer schnell schwingenden Wage von H. Beckel-Hamburg, welche mit einer vorzüglichen Beschleunigungsvorrichtung versehen ist, vorgenommen. Bei den Endresultaten kam also fast nur der Verlust an Borsäure zur Geltung, und es wurde deshalb der Eindruck gewonnen, daß man bei möglichst exaktem und vorsichtigem Arbeiten nach der GOOCHSchen Methode stets in wechselnder Menge beträchtlich zu wenig Borsäure findet. Sicherlich kann man vielleicht auch

bessere Resultate erhalten, wenn man auf die zweite Fehlerquelle, welche in der Absorptionsfähigkeit des Kalkes für Wasser und Kohlensäure liegt, in besonderem bei den Wägungen von $\text{CaO} + \text{B}_2\text{O}_3$ nicht sorgfältig Rücksicht nimmt.

4. Mafsanalytische Bestimmung der Borsäure.

Zurückgreifend auf einen Vorschlag von JOLLY¹ löst PARMENTIER² das zu untersuchende Borat in etwas überschüssiger Schwefelsäure auf, teilt die Lösung in zwei Teile und titriert beide Hälften acidimetrisch mit $\frac{1}{10}$ Normalkalilauge, indem die eine Hälfte mit Orcein, die andere mit Helianthin als Indikator versetzt wird. In ersterem Falle erhält man die Gesamtmenge der vorhandenen Schwefel- + Borsäure, mit Helianthin wird jedoch nur die Schwefelsäure angezeigt. — Die Differenz beider Titrationsen ergibt die Menge Kalilauge, welche der vorhandenen Borsäure entspricht.

Man ist bei Ausführung dieser Methode auf den nicht sehr exakten Farbumschlag des Helianthins angewiesen. Ferner kam zur Geltung, daß bei dem geringen Atomgewichte des Bors und dem großen Krystallwassergehalt der meisten Borate diese Verbindungen fast stets einen sehr geringen Borsäuregehalt besitzen. Stehen nicht größere Mengen von Borat zur Verfügung, so muß man eventuell $\frac{1}{100}$ Normal-Alkalilösung verwenden, in sehr vielen Fällen jedoch sicher zu $\frac{1}{10}$ Normal-Kalilauge greifen. Auch bei letzterer Konzentration der Titerlösung war der Farbumschlag bei der Titration von Schwefelsäure und Gegenwart von Borsäure so undeutlich, daß darauf verzichtet sei, die ausgeführten Analysen mitzuteilen. Das Gleiche gilt von der

5. Wägung der Borsäure als Borfluorkalium.

Es wurde nach STOLBA³ eine gewogene Boratmenge mit Flusssäure und kohlen-saurem Kali in einer Platinretorte am Platinrückflußkühler erhitzt, um Borfluorkalium zu bilden. Der erhaltene Niederschlag wurde nach STOLBA mit weinsaurem Kali, bei einer anderen Analyse nach ROSES⁴ Vorschlag mit kaltem Alkohol gewaschen, jedoch in beiden Fällen mit sehr ungünstigem Erfolge.

¹ *Compt. rend.* **100**, 103—105. — ² *Compt. rend.* **113**, 41—43.

³ *Chem. Centralbl.* (1872) 365. — ⁴ ROSE, *Lehrbuch der anal. Chemie*, **I**, 264

6. Bestimmung der Borsäure aus der Gewichts- differenz nach Verflüchtigung des Bors als Ammoniumborfluorid.

Schon im ROSESCHEN *Lehrbuch der analytischen Chemie* ist vorgeschlagen, die Flüchtigkeit des BFl_3 zu benutzen, um aus gewogenen Borsäure-Salzen das Bor zu entfernen und die Base als Sulfat zur Wägung zu bringen; die Differenz der gewogenen Base und des gewogenen Borates ergibt die Menge der vorhandenen Borsäure. Es scheint, daß diese Methode in der letzten Zeit weniger Beachtung gefunden hat, als sie verdient. Man kann in der That auf dieser Grundlage zu einer sehr exakten und bequemen Borsäure-Bestimmungs-Methode gelangen.

Anstatt das Borat mit Flußsäure und Schwefelsäure wiederholt zu behandeln, bediente man sich im folgenden der verhältnismäßig großen Beständigkeit des Ammoniumborfluorids BFl_4NH_4 . Es ist ja bekannt, wie sogar das beständige Kaliumborfluorid mit dem leicht flüchtigen Salmiak nicht letzteren, sondern das Ammoniumborfluorid sublimieren läßt; dieses ist ein Körper, der durch Sublimation zu reinigen und verhältnismäßig leicht flüchtig ist.

Zur Prüfung der analytischen Verwendbarkeit eines solchen Verfahrens wurden abgewogene Mengen von reinem umkrystallisierten Borax mit der sechsfachen Menge von umsublimiertem Fluorammonium¹ im Platintiegel gemischt, langsam erwärmt, so daß die Hauptmenge des Borfluorammoniums verflüchtigt wurde, nach dem Erkalten Schwefelsäure hinzugefügt und zugleich mit dem Abrauchen der überschüssigen Schwefelsäure die letzten Spuren von Fluorbor, bzw. Ammoniumborfluorid entfernt. Das zurückgebliebene schwefelsaure Natrium erwies sich nach dem Erhitzen bis zur Gewichtskonstanz bei spektralanalytischer Untersuchung als vollständig frei von Borsäure, und zwar schon nach einmaliger Durchführung obiger Operation.

Eine Anzahl von Versuchen ergab folgende Resultate:

Angewandte g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Gefundene g Na_2SO_4	Hiernach berechnete g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Vom angewandten Borax gefundene Prozente
1.0876	0.4039	1.0865	99.9
1.0187	0.3779	1.0166	99.8
1.8772	0.6972	1.8756	99.9
1.6375	0.6060	1.6302	99.6
1.3676	0.5049	1.3583	99.3
0.6550	0.2424	0.6521	99.6

¹ Da das Fluorammonium des Handels häufig wegen Unreinheit nicht ohne Rückstand zu verflüchtigen ist, so empfiehlt es sich, das käufliche Salz durch

Es wurden fernerhin Versuche mit einer Mischung von gewogenem, frisch geglühtem Kalk und gewogener Borsäure angestellt; die Wägung des Calciumoxyds führte man, wie oben erwähnt, bei möglichster Vorsicht und Schnelligkeit mittelst beschleunigter Wage aus.

Es wurden gefunden:

Gewogene g CaO	Gewogene g B(OH) ₃	Gefundene g CaSO ₄	Berechnete g CaO	Aus der Differenz gefundene g B(OH) ₃	In Procenten gefundene g B(OH) ₃
0.7341	0.1876	1.7823	0.7331	0.1886	100.5
0.4987	0.2710	1.2094	0.4975	0.2722	100.4
0.7206	0.1042	1.7512	0.7203	0.1045	100.3
0.6169	0.1978	1.4974	0.6159	0.1988	100.5
0.4926	0.2527	1.2065	0.4963	0.2490	98.5

Nach den oben gesammelten Erfahrungen erscheint es in allen denjenigen Fällen, in welchen bei der Analyse eines Borates die Base als Sulfat wägbar ist, immer noch am empfehlenswertesten, das Bor als Fluorborammonium zu verflüchtigen und hieraus den Borsäuregehalt zu ermitteln. Auch wird sich dieses Verfahren in manchen Fällen zur Bestimmung freier Borsäure anwenden lassen.

In Fällen, in welchen dieses Verfahren nicht durchführbar ist, ist es gut, sich nicht sicher auf die Resultate der anderen Methoden zu verlassen; es ist vorzuziehen, beispielsweise bei der Analyse eines Borates, dessen Base nicht als Sulfat wägbar ist, den Gehalt an Base auf anderem Wege, ebenso wie denjenigen an Krystallwasser durch eine gröfsere Anzahl von Bestimmungen möglichst genau zu ermitteln. Hiedurch erhält man zugleich sichere Gewähr, dafs die hierauf aus der Differenz sich ergebende Borsäuremenge ebenfalls genau bestimmt ist.

Chemisches Laboratorium d. kgl. Akademie d. Wissenschaften zu München.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. April 1893.

Sublimation in einer Platinretorte zu reinigen, oder eventuell in gewogenen Mengen den Rückstand zu bestimmen.

Über die Ammoniumbleihalogenide.

Von

H. L. WELLS und W. R. JOHNSTON.¹

Es ist eine bekannte Thatsache, daß die Ammoniumdoppelhalogenide gleich anderen Ammonsalzen, gewöhnlich denen der Alkalimetalle, insbesondere denen des Kaliums analog sind. Zum Beispiel war es im Zusammenhange mit einer Untersuchung über die Cäsiummerkurihalogenide, die der eine von uns ausführte,² bemerkenswert, daß Cäsiumverbindungen dargestellt wurden, die allen vier vorher beschriebenen Typen von Ammoniummerkurihalogeniden entsprachen.

Neuerdings ist eine Untersuchung über die Cäsiumblei- und Kaliumbleihalogenide³ in diesem Laboratorium ausgeführt worden, und in Anbetracht der Thatsache, daß die Existenz von vier sehr einfachen Typen von Doppelsalzen durch diese Untersuchung festgestellt ward, erschien es wünschenswert, die Ammoniumbleihalogenide von neuem zu untersuchen, da eine beträchtliche Anzahl derselben mit sehr komplizierten Formeln beschrieben worden sind. Gerade diese Ammoniumbleihalogenide haben die merklichste Ausnahme für die Ähnlichkeit der Alkali- und Ammoniumsalze gebildet, und es erscheint wahrscheinlich, daß hauptsächlich in Rücksicht darauf REMSEN bemerkt hat:⁴ „Die Stellung der Doppelhalogenide, welche Ammonium enthalten, ist sicherlich exceptionell; sie scheinen nach einem ihnen eigenen Gesetze geregelt zu werden.“ Alle die außerordentlich komplizierten Ammoniumbleisalze sind von ANDRÉ⁵ beschrieben worden.

¹ Nach dem Manuskripte der Verfasser deutsch von HERMANN MORAHT.

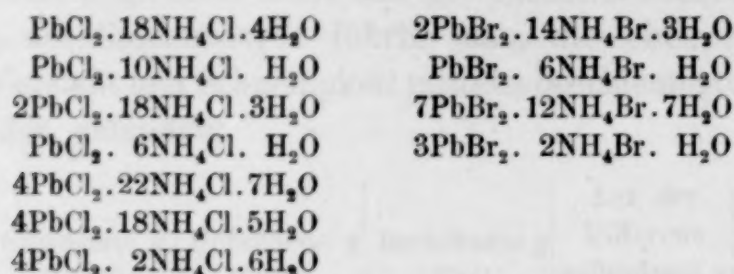
² Diese Zeitschr. 2, 402.

³ Diese Zeitschr. 3, 195.

⁴ Amer. Chem. Journ. 11, 296.

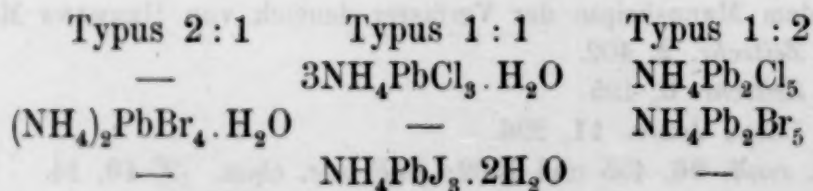
⁵ Compt. rend. 96, 435 und 1502; Bull. soc. chim. [2] 40, 14.

Die Liste der von ihm angeführten Verbindungen ist folgende:



In ANDRÉS Originalartikeln ist, wie es scheint, nie mitgeteilt, daß jemals irgend eines seiner bemerkenswerten Produkte mehr als einmal dargestellt wurde, und es ist wahrscheinlich, daß er jedesmal, wenn er eine Krystallausbeute oder einen Niederschlag erhielt, diesen als neue Verbindung beschrieb, ohne auf die Zahl verschiedener Körper, die er enthalten konnte, Rücksicht zu nehmen. ANDRÉ operierte auf zweierlei Weise. Ein Teil seiner Salze wurde durch Auflösen eines Bleihalogenids in einer heißen Lösung des entsprechenden Ammoniumhalogenids und Erkaltenlassen dargestellt, während die übrigen durch Auflösen von Bleimonoxyd in kochenden Lösungen von Chlor- oder Bromammonium gewonnen wurden. Aus den auf die letztere Weise dargestellten Produkten erhielt er durch Erhitzen derselben mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren Bleioxychloride oder -oxybromide. Diese Eigentümlichkeit jener Produkte veranlaßte ihn, zu bemerken, daß alle auf diese Weise dargestellten Chloride etwas Oxychlorid zu enthalten schienen. Es ist dies der einzige Hinweis darauf, daß er seinerseits argwöhnte, Gemenge erhalten zu haben. In einer Reihe von Beispielen beschreibt ANDRÉ seine Produkte als „krystallinische Niederschläge“, „glänzende Platten mit perlartigem Schimmer“, „krystallisierte Körper“ u. s. w., so daß es den Anschein hat, sie seien rein gewesen; jedoch, nachdem wir seine Versuche wiederholt hatten, wobei wir seine Methoden möglichst verfolgten, soweit seine Beschreibungen es gestatteten, sowie mit manchen Abweichungen und Wiederholungen, sind wir überzeugt, daß kein einziges der von ANDRÉ beschriebenen Salze existiert.

Unsere Arbeit gelangte zur Darstellung der folgenden Salzreihe:



Zur Vergleichung sei die Kaliumsalzreihe, auf die wir uns schon bezogen haben, angegeben:

Typus 2 : 1	Typus 1 : 1	Typus 1 : 2.
—	$3\text{KPbCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	KPb_2Cl_5
$\text{K}_2\text{PbBr}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$3\text{KPbBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	KPb_2Br_5
—	$\text{KPbBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	—
	$\text{KPbJ}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	

Es ist hervorzuheben, daß die zwei Reihen sich genau entsprechen, außer daß kein Ammoniumbleibromid vom Typus 1 : 1 erhalten wurde. Diese Resultate zeigen, daß die Ammoniumbleihalogenide vollkommen analog den Kaliumsalzen sind, und daß kein Anhaltspunkt vorliegt, sie würden durch ein ihnen eigenes Gesetz geregelt.

Um auf die von ANDRÉ als Verbindungen beschriebenen Gemenge zurückzukommen, so mag bemerkt werden, daß er für drei Salze nahezu zu der richtigen Formel kam. Seine Formel $4\text{PbCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ würde richtig sein, wenn das Wasser ausgelassen wäre. Bei der Formel $7\text{PbBr}_2 \cdot 12\text{NH}_4\text{Br} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ hätte er zwei Moleküle NH_4Br mehr finden müssen, um zu dem Salze $(\text{NH}_4)_2\text{PbBr}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zu gelangen, und seine Formel $3\text{PbBr}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ist im Vergleich mit den Fehlern, welche bei seinen komplizierteren Gemengen vorkommen, ziemlich nahe an $\text{NH}_4\text{Pb}_2\text{Br}_5$.

Eine solche Arbeit, wie die von ANDRÉ, ist im stande, die Entwicklung richtiger chemischer Theorien zu hemmen. Ein Fall ist schon oben erwähnt, in dem es wahrscheinlich ist, daß seine Resultate einen wichtigen Faktor dafür gebildet haben, daß die Ammoniumdoppelhalogenide als eine von den Alkalimetallverbindungen verschiedene Körperklasse angesehen wurden, und es soll erwähnt werden, daß CARNEGIE¹ ANDRÉS Formel $\text{PbBr}_2 \cdot 6\text{NH}_4\text{Br}$ als Stütze für eine Theorie über Doppelhalogenide benutzt hat, obwohl er, wie man hinzufügen muß, ANDRÉS kompliziertere Formeln als unvereinbar mit seinen Ansichten betrachtet.

Wir haben die Ammoniumbleihalogenide nach Methoden untersucht, die den bei den Kaliumsalzen benutzten vollkommen gleichen, und außerdem wurden zahlreiche Versuche angestellt, um ANDRÉS Darstellungsmethoden zu prüfen. Die analytischen Methoden, die man anwandte, waren einfach. Ammoniak bestimmte man durch Destillation mit Kalilauge und Titration. Das Blei wurde durch

¹ Amer. Chem. Journ. 15, 11.

Behandlung der Substanz mit Schwefelsäure im Platintiegel, Eindampfen, Glühen und Wägen des Bleisulfats bestimmt. Um das Halogen zu bestimmen, wurde die Substanz mit heißem Wasser behandelt, dann fügte man einen Überschufs von Silbernitrat hinzu; nach hinreichender Digestion wurde Salpetersäure hinzugefügt, und wenn sich der Niederschlag gehörig abgesetzt hatte, sammelte und man ihn auf einem GOOCH-Filter. Das Wasser bestimmte man durch den Verlust bei 100°, oder bisweilen bei etwas höherer Temperatur.

1:1 Ammoniumbleichlorid, $3\text{NH}_4\text{PbCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$:—

Dasselbe entsteht durch Auflösen von Bleichlorid in heißen konzentrierten Chlorammonlösungen und Erkaltenlassen. Probe A wurde dargestellt durch Auflösen von 25 g PbCl_2 in 700 ccm einer Chlorammonlösung, die noch konzentrierter als kalt gesättigt war. Das Doppelsalz fiel in Form von farblosen, durchsichtigen prismatischen Krystallen aus, während die Lösung noch etwas warm war. Einige Krystalle wurden aus der warmen Lösung entfernt, schnell zwischen geglättetem Filtrierpapier gepresst und zur Analyse an der Luft getrocknet. Beim Erkalten der Lösung krystallisierte Chlorammonium auf dem Doppelsalze aus. Probe B wurde durch Auflösen von 5 g PbO in 200 ccm einer kochenden Lösung von NH_4Cl gewonnen, welche nahezu kalt gesättigt war. Die letzte Methode war durch ANDRÉS Versuche veranlaßt.

	A.	B.	Berechnet für $3 \text{NH}_4\text{PbCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Ammon	5.22—5.45	—	5.33
Blei	61.12—60.60	61.84—61.88	61.33
Chlor	31.78—31.79	31.64	31.56
Wasser	1.78	—	1.78

Das Wasser in A bestimmte man durch einstündiges Erhitzen auf etwa 120°. Die Versuchsgrenzen, unter denen dieses Salz entsteht, sind eng, denn bei geringer Verdünnung der Lösungen, welche dieses Salz geliefert hatten, entsteht die folgende Verbindung.

1:2 Ammoniumbleichlorid, $\text{NH}_4\text{Pb}_2\text{Cl}_5$:—

Dieses Salz entsteht unter weit auseinanderliegenden Versuchsbedingungen. Es bildet farblose, kurze durchsichtige Prismen, die gewöhnlich doppelt begrenzt und nach ihrer Form scheinbar orthorhombisch sind. Beim Trocknen behalten die Krystalle ihren Glanz und sind wasserfrei.

Vier Ausbeuten wurden unter folgenden Bedingungen dargestellt:

	NH ₄ Cl	PbCl ₂	Volum
A.	100 g	30 g	1000 ccm
B.	100 "	20 "	1000 "
C.	200 "	15 "	550 "
D.	200 "	60 "	700 "

Diese Präparate lieferten die folgenden Analysen:

	Ammon	Blei	Chlor
A.	2.36—2.67	67.38—67.36	29.08—29.14
B.	—	66.26—67.56	—
C.	—	66.94—66.76	29.16—29.24
D.	—	68.00—67.28	—
Berechnet für NH ₄ Pb ₂ Cl ₅ }	2.95	67.93	29.12

Man beobachtete noch ein weiteres Doppelchlorid, dessen Zusammensetzung nicht bestimmt wurde. Es wird später darauf bei der Besprechung von ANDRÉS Produkten Bezug genommen werden.

2:1 Ammoniumbleibromid, (NH₄)₂PbBr₄·H₂O:—

Dieses Salz läßt sich leicht darstellen durch Auflösen von Bleibromid in konzentrierten Bromammonlösungen. Seine Bildung wurde ferner beobachtet, wenn man Bleioxyd durch Kochen in Bromammonium löste. Es bildet prächtige strahlenförmige Gruppen von stark lichtbrechenden dünnen Prismen. Diese Präparate wurden folgendermaßen dargestellt:

	NH ₄ Br	PbBr ₂	Volum
A.	200 g	50 g	380 ccm
B.	?	25 "	260 "
C.	200 "	50 "	380 "

Die Analysen waren folgende:

	Ammon	Blei	Brom	Wasser
A.	6.01—5.86	37.12—36.84	55.06—55.10	2.60
B.	—	37.06—36.94	54.94	—
C.	—	37.26	—	—
Berechnet für (NH ₄) ₂ PbBr ₄ ·H ₂ O }	6.17	35.63	55.08	3.10

1:2 Ammoniumbleibromid, NH₄Pb₂Br₅:—

Beim geringen Verdünnen von Lösungen, aus denen das vorhergehende Salz sich absetzen würde, erhält man dieses Salz. Wiederholte Versuche, ein zwischen beiden stehendes Salz vom Typus 1:1 zu erhalten, wurden angestellt, jedoch ohne Erfolg. Das Salz bildet quadratische Plättchen von oft mehreren Millimetern Durchmesser.

Die Krystalle dunkeln unter dem Einfluß des Lichtes etwas ein, doch beim Trocknen verlieren sie ihren Glanz nicht und sind offenbar von vornherein wasserfrei. Die Verbindung entsteht unter ziemlich weit liegenden Versuchsbedingungen. Eine einzige Probe wurde analysiert.

	Gefunden	Berechnet für $\text{NH}_4\text{Pb}_2\text{Br}_5$.
Ammon	2.17—2.17	2.16
Blei	49.26—49.12	49.76
Brom	48.28—48.22	48.08

1 : 1 Ammoniumbleijodid, $\text{NH}_4\text{PbJ}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: —

Dies war das einzige Doppeljodid, das erhalten wurde, obwohl ein durchgreifendes Nachsuchen nach anderen Salzen angestellt ward. Es bildet haarähnliche Krystalle von blafsgelber Farbe. Probe A wurde dargestellt durch Auflösen von 100 g NH_4J und 10 g PbJ_2 in genügend heißem Wasser, um ein Volum von 108 ccm zu bilden, und Erkaltenlassen. Probe B wurde durch schwaches Verdünnen der Lösung, welche A lieferte, gewonnen. Man bemerkte, daß, wenn sich Bleijodid aus einer mäfsig konzentrierten, heißen Lösung von Jodammon abschied, das Jodblei beim Erkalten verschwand und sich an seiner Stelle eine kompakte seidenartige Krystallmasse bildete. Probe C war eine solche eben beschriebene Ausbeute, die sorgfältig von der gewöhnlichen Form des Doppelsalzes, welche sich oben in der Lösung bildete, getrennt war.

	A.	B.	C.	Berechnet für $\text{NH}_4\text{PbJ}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
Ammon	2.40—2.25	2.97—2.97	—	2.80
Blei	31.08—31.46	31.36—31.20	31.76	32.24
Jod	59.76—59.70	59.85—59.75	62.45	59.36
Wasser	5.60	5.65	—	5.60

Über ANDRÉS Produkte.

ANDRÉ stellte einige seiner kompliziertesten Produkte, wie $2\text{PbCl}_2 \cdot 18\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und $4\text{PbCl}_2 \cdot 22\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, durch Auflösen von Bleichlorid in Chlorammonlösungen dar, sowie durch Benutzung der entsprechenden Bromide. Bei Wiederholung seiner Versuche mit den Bromiden haben wir nichts beobachtet, das nicht den Salzen, die wir beschrieben haben, oder Mischungen derselben mit Bromammonium entsprach. Er beschreibt seinen Körper $4\text{PbCl}_2 \cdot 22\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ als voluminösen Niederschlag sehr glänzender Plättchen mit perlähnlichem Schimmer. Wir haben diesen prächtigen Niederschlag häufig beobachtet, aber auch nach vielen Versuchen waren wir nicht im stande,

seine Zusammensetzung mit Sicherheit festzustellen. Er bildet sich anscheinend nur in warmen Lösungen, die fast mit Chlorammonium gesättigt sind. Das prismatische Salz $\text{NH}_4\text{Pb}_2\text{Cl}_5$ fällt gewöhnlich gerade, bevor die Plättchen zu entstehen beginnen, aus und bildet sich häufig mit ihnen zusammen. Oft krystallisierten große Mengen Chlorammonium aus, wenn man versuchte, den Niederschlag von der Mutterlauge zu trennen. Dasselbe geschah häufig sogar, wenn man die Lösung mit dem suspendierten Niederschlag auf große Mengen Filtrierpapier goß, so daß die Flüssigkeit so schnell wie möglich aufgesogen wurde. Eine solche Ausbeute, die körnig war und wenig Anschein dafür bot, daß sie aus Plättchen bestand, ergab 30.50% Blei. Indem wir in der eben beschriebenen Weise die Niederschläge in einer früheren Periode ihres Bildungsprozesses sammelten, gelang es uns, Ausbeuten zu erhalten, die anscheinend rein waren, aber die Plättchen waren so außerordentlich dünn und klein, und die Mutterlauge war so konzentriert, daß wir wenig Zutrauen auf die Reinheit dieser Produkte setzten. Zwei solche Ausbeuten ergaben 51.13 und 53.69% Blei. Die Formel $(\text{NH}_4)_2\text{PbCl}_4$ erfordert 53.77, und es ist möglich, daß dies die wahre Formel für den Körper ist. Sicher ist, daß die beiden Produkte thatsächlich frei von dem prismatischen Salz $\text{NH}_4\text{Pb}_2\text{Cl}_5$ waren, so daß sich mit Sicherheit behaupten läßt, daß das Verhältnis von Ammonium zu Blei in dieser Verbindung nicht größer als 2:1 sein kann. Deshalb ist ANDRÉS Formel sehr weit von der richtigen entfernt, und er muß ein Gemenge der Plättchen mit Chlorammonium analysiert haben. Nach unserem Befund waren alle diese Gemenge wasserfrei, nachdem man sie kurze Zeit an der Luft hatte trocknen lassen, deshalb ist das Wasser in ANDRÉS Formeln auffallend.

Eine Reihe von Versuchen, die Verbindung in reinerem Zustande zu erhalten, wurde ausgeführt, indem man die Lösungen erwärmte und sie schwach verdünnte, nachdem sich der Niederschlag gebildet hatte, doch dieses Verfahren konnte eine Beanstandung der Produkte nicht ausschließen, da man fand, daß weitere Verdünnung die Plättchen vollständig zersetzte. Verschiedene in dieser Weise gewonnene Präparate ergaben 59.01, 57.64, 53.69 und 57.80% Blei, eine nicht genügende Menge für das wasserfreie Salz vom Typus 1:1, das 62.4 verlangt. Es mag dies ihre Zusammensetzung sein, doch ist es auch möglich, daß es eine dimorphe Form von $\text{NH}_4\text{Pb}_2\text{Cl}_5$ ist, denn die Plättchen, die quadratisch mit diagonalen Strichen sind, gleichen dem Salz KPb_2Br_5 und anderen Bromiden von diesem Typus.

Das nicht definierte Doppelchlorid kann leicht dargestellt werden durch Auflösen von 150 g Chlorammon und 25 g Bleichlorid in genügend kochendem Wasser, um ein Volum von 400 ccm zu bilden, und langsames Erkaltenlassen der Lösung. Die Verbindung entsteht oft in solcher Reichhaltigkeit, daß sie die Lösung vollständig mit einer lockeren Masse der sehr dünnen Plättchen anfüllt.

ANDRÉS andere Darstellungsmethode bestand im Auflösen von Bleimonoxyd in Lösungen von Chlor- und Bromammon. Er beschreibt nur ein auf diese Weise dargestelltes kompliziertes Bromid $\text{PbBr}_2 \cdot 6\text{NH}_4\text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Wir haben zahlreiche Versuche mit Bromammon und Bleioxyd angestellt, ohne etwas anderes als unsere eigenen Salze und Gemenge zu erhalten. Da eine Anzahl seiner Chloride durch Auflösen von Bleioxyd in Chlorammonlösungen dargestellt waren, haben wir eine sehr sorgfältige Untersuchung der nach diesem Verfahren gewonnenen Produkte ausgeführt. Bisweilen giebt ANDRÉ die Zeitdauer des Kochens der Chlorammonlösung mit Bleioxyd an, doch ist es unsicher, wie stark er seine Lösungen kochte. Wir haben deshalb zahlreiche Versuche angestellt unter weit wechselnden Graden in der Menge des fortgekochten Ammoniaks. Unter den mannigfachen Produkten, die wir erhielten, einschliesslich der von uns beschriebenen Salze, bemerkten wir häufig einen Körper, der neu zu sein schien. Derselbe schied sich ab, nachdem die Lösungen ganz oder nahezu kalt geworden waren, und bildete glänzende Krystalle, der Form nach anscheinend beinahe würfelförmig, jedoch so abgerundet, daß sie keine deutlichen Flächen besaßen. Diese Krystalle besaßen oft einen Durchmesser von 1 oder 2 mm. Sie bildeten sich am Boden und an den Seiten des Becherglases und hafteten fest am Glase, und ihre Menge war bisweilen so groß, daß die Wände des Gefäßes dick mit ihnen beschlagen waren. Dieses Produkt stimmt augenscheinlich mit dem einen von ANDRÉ überein, denn er sagt von „ $\text{PbCl}_2 \cdot 18\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ “, daß es ein sehr harter krystallinischer, am Glas haftender Bodensatz sei. Wir hatten beträchtliche Schwierigkeiten zu überwinden, den Körper in reinem Zustand zu erhalten, denn er war bestrebt, sich auf anderen Körpern, die sich vorher gebildet hatten, festzusetzen, und haftete an diesen so gut wie am Glas. Die erste analysierte Ausbeute (No. 1) war ersichtlich nicht rein. Zwei andere Präparate (No. 2 und 3) schienen besser, aber noch nicht ganz rein zu sein. Zuletzt erhielten wir durch Dekantieren einer Lösung, eben bevor diese Krystalle sich zu bilden begannen, eine Ausbeute (No. 4), die völlig

befriedigend erschien. Die folgenden Analysen der vier Salze wurden ausgeführt:

	Ammon	Blei	Chlor
No. 1	28.28	13.44	58.05 = 99.77
No. 2	—	6.51	—
No. 3	—	6.74	—
No. 4	—	1.08	—

Die Krystalle des letzten Produktes besaßen genau dasselbe Aussehen, wie die anderen. Es ist ersichtlich, daß Blei kein wesentlicher Bestandteil des Körpers ist, und daß die Substanz in ungewöhnlicher Form krystallisiertes Chlorammon ist. Analyse No. 1 entspricht $\text{PbCl}_2 \cdot 24\text{NH}_4\text{Cl}$; es weicht dies nicht weit von ANDRÉS Formel ab und zeigt, was er wahrscheinlich analysierte. Es muß hervorgehoben werden, daß, während unser unreines Chlorammon in Wirklichkeit wasserfrei war, ANDRÉ in seiner Formel eine beträchtliche Wassermenge angiebt. Es ist wahrscheinlich, daß er seine Produkte, bevor er sie analysierte, nicht in geeigneter Weise trocknete, und außerdem bestimmte er offenbar das Wasser in seinen Analysen aus der Differenz. In jeder seiner Formeln findet sich mehr oder weniger Wasser.

Da es ersichtlich war, daß ANDRÉS Verfahren, Chlorammonlösungen mit Bleioxyd zu kochen, sich unter Möglichkeiten größerer Abwechslung nachahmen liefs, indem man Ammoniak zu Lösungen von Bleichlorid in Chlorammon hinzufügte, haben wir eine Reihe von Versuchen nach dieser Richtung durchgeföhrt. Auf diese Weise erhielt man keinen Anhaltspunkt für die Existenz irgend einer der ANDRÉSchen komplizierten Verbindungen, jedoch beobachtete man aufer der Form von Chlorammon, die am Glas anhaftet, eine besondere Modifikation desselben in Gestalt langer, durchsichtiger zugespitzter Krystalle ohne deutliche Flächen. Eine Probe derselben enthielt 3.23 % Blei. Wenn man bei diesen Versuchen viel Ammoniak anwandte, erhielt man ein Bleioxychlorid. Eine reine Probe davon wurde dargestellt durch Sättigen einer kalt gesättigten Chlorammonlösung mit Bleichlorid in der Siedehitze, darauf Zusatz eines gleichen Volums der kalt gesättigten Chlorammonlösung und endlich Hinzufügen eines großen Überschusses von Ammoniak. Es bildete sich ein Niederschlag, der sich im Ammoniak wieder auflöste. Beim Erkalten schied sich das Oxychlorid in Gestalt kleiner blätteriger, durchsichtiger Krystalle aus. Die Analyse zeigte, daß es die Verbindung PbClOH war.

	Gefunden	Berechnet für PbClOH .
Blei	79.17	79.77
Chlor	14.06	13.68
Sauerstoff	(2.72)	3.08
Wasser	4.05	3.47

Diese Verbindung ist längst gut bekannt gewesen und ist als weiße Farbe benutzt worden. Es verdient bemerkt zu werden, daß ANDRÉ diesen Körper in einer seiner Abhandlungen, auf die schon Bezug genommen ist,¹ richtig beschreibt. Er stellte ihn dar durch Erhitzen einer geringen Menge „ $\text{PbCl}_2 \cdot 6\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ “ mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr. Es ist ersichtlich, daß sich ein solches Produkt nicht hätte bilden können, wenn die Chloride nicht basische Substanz enthalten hätten.

Versuche mit Chlorammonium und Bleijodid.

POGGIALE² und VÖLKEL³ haben beide ein gemischtes Doppelhalogenid von Ammonium und Blei beschrieben, von denen keines mit den Typen ungemischter Halogenide, die wir in diesem Artikel beschrieben haben, übereinstimmt. POGGIALES Formel ist $\text{PbJ}_2 \cdot 4\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und die von VÖLKEL $\text{PbJ}_2 \cdot 3\text{NH}_4\text{Cl}$. Es ist ersichtlich, daß die beiden Forscher dieselbe Verbindung erhielten, denn beide stellten ihre Produkte im wesentlichen in der gleichen Weise dar, und beide beschreiben sie als seidenartige Nadeln. Wir haben den Versuch, Bleijodid in Chlorammonlösungen aufzulösen, wiederholt und die seidenartigen Krystalle leicht erhalten. Der Körper gleicht genau dem Salz $\text{NH}_4\text{PbJ}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, außer daß er beträchtlich blasser in der Farbe als der letztere ist. Eine Analyse des reinen Produktes, das sorgfältig durch Pressen zwischen Papier getrocknet war, zeigte, daß sowohl POGGIALES wie VÖLKELS Formel unrichtig ist, und daß ihre Produkte mit Chlorammonium verunreinigt gewesen sein mußten. Im Typus entspricht das Salz unserem Doppeljodid. Zwei oder drei Tage lang der Luft ausgesetzt, verliert es ein Molekül Wasser und nimmt dabei eine weit dunklere Farbe an; das zweite Wassermolekül geht bei 100° fort.

	Gefunden	Berechnet für $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{PbJ}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Ammon	3.33	3.27
Blei	34.83 — 34.68	37.60
Chlor	5.11 — 5.10	6.45
Jod	51.08 — 50.94	46.14
Wasser	5.35	6.54

¹ *Bull. soc. chim.* [2] **40**, 15 (1883). — ² *Compt. rend.* **20**, 1180.

³ *Pogg. Ann.* **62**, 252.

Die Analyse beweist, daß sich Bleijodid und Chlorammonium nicht ganz unverändert verbinden, und daß möglicherweise die Formel $\text{NH}_4\text{Pb}(\text{Cl},\text{J})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ die Zusammensetzung des Körpers besser ausdrückt, als die oben angegebene. Im Verlauf unserer Versuche mit Chlorammonium und Jodblei erhielten wir eine Krystallausbeute, welche einen fast vollständigen Ersatz des Jods durch Chlor ergab. Das Salz war eine Verbindung vom Typus 1:2, der scheinbar bei den Doppeljodiden des Bleis nicht existiert. Es lieferte folgende Analyse:

	Gefunden	Berechnet für $\text{NH}_4\text{Pb}_2\text{Cl}_5$
Ammon	—	2.95
Blei	66.82	67.93
Chlor	28.76	29.12
Jod	1.44	

Zu der Ansicht, daß gewisse gemischte Bleidoppelhalogenide als wechselnde Gemenge zweier isomorpher ungemischter Doppelhalogenide zu betrachten seien, gelangten WELLS und WHEELER¹ aus Versuchen mit Chlorcäsium und Bleibromid. Neuerdings gelangte HERTY² zu der gleichen Schlussfolgerung aus seiner Untersuchung über das gemischte Doppelbromid und -jodid von Kalium und Blei. Indes ist der Schluss nicht sicher, daß — da in einzelnen Fällen bestimmte gemischte Doppelhalogenide nicht entstehen — sie überhaupt nicht bildungsfähig sind. Es ist sicher, daß in manchen Fällen ein Bestreben zur Bildung solcher definierter Verbindungen vorliegt. Zum Beispiel ist es bemerkenswert, daß in der obigen Analyse von $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{PbJ}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nur eine geringe Abweichung von der Zusammensetzung, die die Formel verlangt, auftritt, während sich aus einer Lösung der gleichen Reagentien ein Salz von einem anderen Typus abschied, welcher fast frei von Jod war. Die Verbindung $\text{Cs}_2\text{HgCl}_2\text{J}_2$,³ die der eine von uns beschrieben hat, ist offenbar ein bestimmtes Doppelhalogenid, welches in seinen Eigenschaften nicht zwischen dem entsprechenden Chlorid und Jodid in der Mitte steht, und welches eine konstante Zusammensetzung besitzt. Eine Reihe anderer Cäsiummerkurihalogenide wurde beschrieben, die sich einer konstanten Zusammensetzung näherten, wenn sie unter wechselnden Bedingungen dargestellt wurden.

Sheffield Scientific School.

März 1893.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. März 1893.

¹ Diese Zeitschr. 3, 204. ² Amer. Chem. Journ. 15, 81.

³ Diese Zeitschr. 2, 418.

Über die Rubidium-Blei-Halogenide, sowie Übersicht über die Doppelhalogenverbindungen des Bleis.

Von

H. L. WELLS.¹

Die Cäsium- und Kalium-Blei-Halogenide sind in diesem Laboratorium schon untersucht worden, und im vorhergehenden Artikel ist ein Bericht über die Ammoniumverbindungen gegeben. Es erschien deshalb wünschenswert, um die Arbeit noch zu vervollständigen, eine Untersuchung über die Rubidiums Salze auszuführen.

2:1 Rubidium-Blei-Chlorid, $2\text{Rb}_2\text{PbCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$:—

Dasselbe wurde dargestellt durch Auflösen von Bleichlorid in einer so konzentrierten Chlorrybodium-Lösung, daß diese in der Kälte fast gesättigt war. Es bildet farblose, durchsichtige, dünne, flache Prismen, welche ihren Glanz, der Luft ausgesetzt, behalten. Zwei verschiedene Ausbeuten wurden analysiert.

	Gefunden		Berechnet für $2\text{Rb}_2\text{PbCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.
Rubidium	29.63	29.85	32.39
Blei	41.41	41.75	39.20
Chlor	26.73	26.84	26.90
Wasser	2.29	2.01	1.51
	100.06	100.45	100.00

Die Wassermenge in dem Salz erscheint einigermaßen unbestimmt, aber da man keinen Beweis für einen Wasserverlust durch Verwittern besaß, und da das Salz einfach an der Luft getrocknet war, ohne daß es pulverisiert wurde, so zog man obige Formel der Formel $\text{Rb}_2\text{PbCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ vor, welche 2,99% Wasser erfordert. Man bestimmte das Wasser durch Erhitzen auf etwa 200°; bei 100° verlor das Salz während 12 Stunden nur etwa $\frac{1}{4}$ seines Wassers.

1:2 Rubidium-Blei-Chlorid, RbPb_2Cl_5 :—

Diese Verbindung bildet kleine prismatische Krystalle, welche gewöhnlich Seite an Seite in nahezu paralleler Stellung gruppiert

¹ Nach dem Manuskripte deutsch von HERMANN MORAHT.

sind. Sie wird gewonnen aus Lösungen, die verdünnter sind als jene, aus denen das vorhergehende Salz entsteht, und bildet sich unter ziemlich weiten Versuchsgrenzen. Zwei verschiedene Ausbeuten lieferten die folgenden Analysen:

	Gefunden		Berechnet für RbPb_3Cl_5 .
Rubidium	13.09	12.68	12.63
Blei	60.57	61.05	61.15
Chlor	26.19	26.29	26.22
	<u>99.85</u>	<u>100.02</u>	<u>100.00</u>

2:1 Rubidium-Blei-Bromid, $2\text{Rb}_2\text{PbBr}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$:—

Dieses Salz gleicht dem entsprechenden Chlorid sowohl in seiner Bildungsweise, wie in seinem Aussehen. Zwei Präparate ergaben die folgenden Analysen:

	Gefunden		Berechnet für $2\text{Rb}_2\text{PbBr}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.
Rubidium	23.17	22.73	24.19
Blei	30.29	30.81	29.28
Brom	—	45.04	45.26
Wasser	1.55	1.51	1.27
	<u>100.09</u>		<u>100.00</u>

1:2 Rubidium-Blei-Bromid, RbPb_2Br_5 .

Dasselbe bildet quadratische Platten. Es läßt sich leicht darstellen, da es unter beträchtlich wechselnden Versuchsbedingungen entsteht.

	Gefunden	Berechnet für RbPb_2Br_5 .
Rubidium	9.81	9.50
Blei	45.74	46.03
Brom	44.62	44.47
	<u>100.17</u>	<u>100.00</u>

1:1 Rubidium-Blei-Jodid, $\text{RbPbJ}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:—

Es ist dies das einzige Doppeljodid, das sich unter weit wechselnden Bedingungen darstellen liefs. Dasselbe bildet sehr dünne, haarähnliche Prismen von blafsgelber Farbe. Der Luft ausgesetzt, verliert es sein Wasser äufserst schnell, wobei es einen bemerkenswerten Farbenwechsel erleidet. Die blafsgelbe Verbindung nimmt schnell eine orange Farbe an, danach geht die Farbe fast wieder in die des ursprünglichen Salzes über. Augenscheinlich verliert das Salz mit zwei Molekülen Wasser einen Teil desselben, wahrscheinlich 1 Molekül, unter Farbenwechsel zu Orange; danach geht der Rest des Wassers unter abermaligem Farbenwechsel fort. In

diesem Zusammenhang ist es interessant, hervorzuheben, daß das Salz $\text{NH}_4\text{PbClJ}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, soweit der erste Grad in Betracht kommt, einen ähnlichen Farbenwechsel erleidet, indem es, der Luft ausgesetzt, 1 Molekül Wasser verliert, jedoch verliert dieses Salz bei gewöhnlicher Temperatur nicht sein zweites Molekül. Eine Probe des Rubidium-Blei-Jodids wurde äußerst schnell zwischen Papier gepresst, bis einige Partikeln eine Farbenänderung zum Orange zu zeigen anfangen; in dieser Probe bestimmte man das Wasser aus dem Verlust bei 100° .

	Gefunden	Berechnet für $\text{RbPbJ}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
Wasser	6.09	5.07

Eine lufttrockene Probe lieferte folgende Analyse:

	Gefunden	Berechnet.
Rubidium	13.29	12.70
Blei	28.95	30.73
Jod	56.80	56.57
	<u>99.04</u>	<u>100.00</u>

Die folgende Tabelle giebt eine Aufzählung der Bleidoppelhalogenide, welche in diesem Laboratorium dargestellt sind. Dieselben waren alle neue Verbindungen aufser $\text{KPbBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{KPbJ}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, welche vorher von REMSEN und HERTY beschrieben worden waren.

4 : 1	2 : 1	1 : 1	1 : 2
Cs_4PbCl_6	—	CsPbCl_3	CsPb_2Cl_5
Cs_4PbBr_6	—	CsPbBr_3	CsPb_2Br_5
—	—	CsPbJ_3	—
—	$2\text{Rb}_2\text{PbCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	—	RbPb_2Cl_5
—	$2\text{Rb}_2\text{PbBr}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	—	RbPb_2Br_5
—	—	$\text{RbPbJ}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	—
—	—	$3\text{KPbCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	KPb_2Cl_5
—	—	$3\text{KPbBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	—
—	$\text{K}_2\text{PbBr}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{KPbBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	KPb_2Br_5
—	—	$\text{KPbJ}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	—
—	—	$3\text{NH}_4\text{PbCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4\text{Pb}_2\text{Cl}_5$
—	$(\text{NH}_4)_2\text{PbBr}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	—	$\text{NH}_4\text{Pb}_2\text{Br}_5$
—	—	$\text{NH}_4\text{PbJ}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	—
—	—	$\text{NH}_4\text{PbClJ}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	—

Eine Durchsicht der Tabelle zeigt, daß die Cäsiumsalze sich von den anderen unterscheiden, indem sie den Typus 4 : 1 umfassen und kein Salz vom Typus 2 : 1 bilden. Es ist ganz wahrscheinlich, daß uns die Darstellung aller Salze, die möglich sind, nicht gelungen ist, doch erscheint es gewiß, daß die Rubidium-,

Kalium- und Ammonium-Salze vom Typus 4:1 sich wegen der verhältnismäßigen Unlöslichkeit der einfachen Halogenide nicht darstellen lassen. Die Cäsiumsalze unterscheiden sich ferner von den übrigen dadurch, daß sie alle wasserfrei sind. Die wasserhaltigen Rubidiums Salze enthalten weniger Wasser oder verlieren es leichter, als die Kaliumverbindungen. $\text{KPbJ}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ist an der Luft beständig, aber $\text{RbPbJ}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ verliert sein Wasser leicht. Es liegt ersichtlich eine Abstufung in der Verwandtschaft zum Wasser von den Cäsium- bis zu den Kaliumverbindungen vor. Eine Abstufung für Wasser von Chlor zu Jod existiert offenbar bei den Kalium- und Ammoniumverbindungen vom Typus 1:1. Daß solche Abstufungen in Bezug auf das Wasser bei den Doppelhalogeniden existieren, indem der Gehalt mit dem Atomgewicht des Halogens wächst und mit dem des Alkalimetalls sinkt, ist schon von REMSEN¹ beobachtet worden.

Die Einfachheit der Verhältnisse in den vier Typen von Bleidoppelhalogeniden ist bemerkenswert. Der Typus 4:1 läßt sich nach WERNERS beachtenswerter Theorie² als der Idealtypus für ein Doppelhalogenid eines Alkalimetalls mit einem zweiwertigen Metall betrachten, sowie als die Grenze, über die das Verhältnis von Alkalimetall zu Blei nicht hinausgehen kann. Der Typus ist, wie WERNER erwähnt, in zahlreichen Doppelcyaniden zweiwertiger Metalle, wie $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, sowie in anderen Salzen, wie K_4CdCl_6 , vertreten.

Die Anzahl Bleisalze vom Typus 2:1, die wir dargestellt haben, ist ziemlich gering, doch ist dies ein sehr gewöhnlicher Typus bei den bekannten Doppelhalogeniden der anderen zweiwertigen Metalle.

Die Zahl der Bleisalze vom Typus 1:1 ist die größte von allen. Bemerkenswert ist, daß alle Doppeljodide diesem Typus angehören. Es ist ebenfalls ein wohlbekannter Typus für Doppelhalogenide zweiwertiger Metalle. Es verdient Erwähnung, daß das Salz CsPbBr_3 dimorph ist, während drei Merkurisalze des gleichen Typus³, CsHgCl_3 , CsHgBr_3 und CsHgClBr_2 , ebenfalls dimorph sind.

Die Salze vom Typus 1:2 sind alle wasserfrei, und es ließe sich ein Chlorid und Bromid mit jedem Alkalimetall, sowie mit Ammonium darstellen. Sie entstehen unter weiten Versuchsgrenzen und lassen sich deshalb sehr leicht erhalten. Zu bemerken ist, daß die Rubidium-, Kalium- und Ammoniumchloride dieses Typus

¹ Amer. Chem. Journ. 14, 88. — ² Diese Zeitschr. 3, 281.

³ Diese Zeitschr. 2, 402.

alle in Prismen krystallisiren, während alle Bromide und das Chlorid, welches Cäsium enthält, in Platten krystallisieren. Eine Reihe anderer Doppelhalogenide dieses Typus ist bekannt, insbesondere unter den Merkurverbindungen. Augenscheinlich hat HERTY ein Kaliumbleidoppelhalogenid vom Typus 1:2 dargestellt, das Brom und Jod enthielt, obwohl er seine Resultate in vollständig verschiedener Weise auslegt. Er beschreibt in einem kürzlich erschienenen Artikel¹ einige tafelförmige Krystalle von olivgrüner Farbe, die er ausgesucht und mit offener Sorgfalt und Geschicklichkeit analysiert hat. Er giebt für drei verschiedene Produkte die folgenden Analysen:

	Pb	J	Br	K
S. 95 D.	44.89	17.61	32.59	4.56 = 99.65
S. 95 E.	45.42	14.94	34.72	4.50 = 99.58
S. 104.	43.87	22.20	29.03	4.43 = 99.53

Aus den obigen Analysen lassen sich folgende Verhältnisse ableiten:

	Pb : J + Br : K.		
S. 95 D.	2.	5.01	1.07
S. 95 E.	2.	5.15	1.08
S. 104.	2.	5.08	1.08

Das für die Formel $\text{KPb}_2(\text{BrJ})_5$ erforderliche Verhältnis ist $\text{Pb} : \text{J} + \text{Br} : \text{K} = 2 : 5 : 1$, und die Übereinstimmung ist so nahe, daß kein Zweifel daran herrschen kann, daß dies die Formel ist. Obwohl kein reines Jodid dieses Typus dargestellt ist, so ist es doch interessant, hervorzuheben, daß HERTYS Verbindung beweist, daß das Kaliumsalz existenzfähig ist, wenn es mit einer verhältnismäßig großen Menge des Bromides gemischt ist.

Sheffield Scientific School. März 1893.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. März 1893.

¹ Amer. Chem. Journ. 15, 94, 95, 97—99, 103, 104 (Febr. 1893).

Einige neue Doppel-Salze der Oxalsäure.

Von

F. KEHRMANN und NICOLAS PICKERSGILL.

Aus dem Anorg. Laboratorium der techn. Hochschule zu Aachen.

Gelegentlich analytischer Versuche bemerkte der eine von uns¹ in einer mit viel Kochsalz versetzten wässerigen Lösung des bekannten Kalium-Ferrid-Oxalates, welche beiseite gestellt worden war, große dunkelgrüne, sehr gut ausgebildete, anscheinend reguläre Krystalle, scheinbar Kombinationen des Oktaeders mit dem Rhombendodekaeder. Da derartige Formen des Kalium-Doppelsalzes nicht beobachtet worden sind, lag der Schluss nahe, daß man es mit einem Einwirkungsprodukt des Chlornatriums auf das Kochsalz zu thun habe.

Die darauf von uns angestellte Untersuchung bestätigte die Voraussetzung insofern, als die Analyse ergab, daß die Krystalle ein die drei Basen Kali, Natron und Eisenoxyd enthaltendes Tripelsalz der Oxalsäure sind. Als wir nun darauf ausgingen, womöglich andere entsprechend zusammengesetzte Salze darzustellen, welche wegen ihrer bei künstlichen Krystallen selten auftretenden Form besonders krystallographisches Interesse zu bieten versprochen, gelangten wir zu einer zweiten Reihe unter sich, aber nicht mit dem Eisensalz isomorpher Tripelsalze, welche ebenfalls regulär, aber hemiedrisch krystallisieren. Dieselben weichen auch in der Zusammensetzung von dem Eisensalz ab.

Die bisher von uns dargestellten und analysierten Salze, deren krystallographische Untersuchung Herr Dr. J. BECKENKAMP in Freiburg so liebenswürdig war, zu übernehmen, wollen wir hier kurz beschreiben. Die krystallographische Untersuchung derselben wird anderswo veröffentlicht werden.

Eisen-Tripel-Salz.

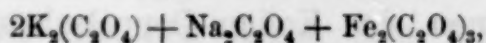
Versetzt man eine wässrige Lösung von 1 Gewichtsteil des bekannten grünen Kalium-Ferrid-Oxalates mit gesättigter Kochsalzlösung, 2—3 Gewichtsteile Chlornatrium enthaltend, und dampft

¹ F. KEHRMANN.

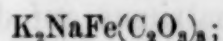
auf dem Wasserbade ab, bis Krystalle auf der Flüssigkeits-
oberfläche erscheinen, so scheiden sich während des Erkaltsens die
grünen Oktaeder in ziemlicher Menge aus. Dieselben müssen, um
Zersetzung in die Komponenten zu vermeiden, zur Reinigung wieder-
holt in gleicher Weise aus heißer Lösung zur Ausscheidung gebracht
werden. Die Analyse der gepulverten lufttrockenen Krystalle,
welche über Schwefelsäure und bei 100° kaum an Gewicht verloren,
gab folgende Resultate:

Für $\text{Na}_2\text{K}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + \text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$					Gefunden				
	Berechnet	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Fe	13.30	13.03	13.04	13.41	12.95	13.37	13.28	12.91	13.51
C_2O_4	62.71	62.43	62.08	61.97	61.77	—	—	—	—
K	18.52	18.45	18.59	—	—	—	—	—	—
Na	5.46	5.52	5.39	—	—	—	—	—	—

Das Salz ist also wasserfrei und entspricht der Formel



vereinfacht



es bildet in kaltem Wasser etwas schwierig, in heißem sehr leicht
lösliche, in Alkohol unlösliche, lebhaft grün gefärbte, meist sehr
scharf und rundum ausgebildete Oktaeder, deren Kanten durch das
Rhombendodekaeder abgestumpft sind.

Dasselbe Salz kann auch durch Krystallisation einer im berech-
neten Verhältnis gemischten Lösung von Kalium-Ferrid-Oxalat und
Natrium-Ferrid-Oxalat erhalten werden.

Ähnliche reguläre Salze erhält man, wenn Natrium durch Lithium
und Kalium durch Ammonium ersetzt werden. Dieselben sind noch
nicht analysiert worden.

Aluminium-Salze.

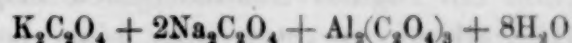
Man erhält das Salz $3\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{Al}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ leicht durch
Mischen der Komponenten im berechneten Verhältnisse und Krystalli-
sation. Dasselbe bildete große farblose monosymmetrische Säulen
von im ganzen der gleichen Ausbildung wie das analoge isomorphe
Chromoxyd-Salz.

Die Analyse gab folgendes Resultat:

Berechnet für $\text{K}_3\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$				Gefunden	
K	25.38			25.21	—
Al	5.86			5.87	—
C_2O_4	57.08			57.04	57.26
H_2O	11.67			11.86	11.83

Aluminium-Tripel-Salz.

Wenn man versucht, von dem KAl -Doppelsalz ausgehend, durch Eindampfen mit Chlornatrium zu einer dem beschriebenen Eisen-Tripel-Salz entsprechenden Aluminium-Verbindung zu gelangen, so bekommt man statt dessen ein anderes Salz, welches reguläre hemiedrische Krystalle von der Formel



bildet. Man stellt das Salz aber besser durch Krystallisation gemischter Lösungen von $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ und $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ in dem passenden Verhältnis dar. Bei der Reinigung durch Umkrystallisieren muß man behufs Vermeidung einer Zersetzung in die Komponenten Kalium-Aluminium-Oxalat und Natrium-Aluminium-Oxalat so verfahren, wie es beim Eisen-Salz angegeben wurde.

Die Analyse der gepulverten lufttrockenen Krystalle ergab folgende Zahlen:

Für $\text{KNa}_2\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 4\text{H}_2\text{O}$			Gefunden			
	Berechnet	I	II	III	IV	V
K	= 8.73	9.00	8.92	—	—	—
Na	„ 10.28	9.22	10.14	—	—	—
Al	„ 6.04	6.28	6.36	6.19	6.30	—
C_2O_4	„ 58.86	58.30	58.56	58.65	58.62	—
H_2O	„ 16.09	16.01	16.13	16.02	15.81	16.20

Chromoxyd-Tripel-Salz.

Wenn man die konzentrierte wässrige Lösung des bekannten Kalium-Chromoxyd-Oxalats unter Erwärmen mit gepulvertem Chlornatrium sättigt, so krystallisiert aus der erkalteten Flüssigkeit eine reichliche Menge hübsch ausgebildeter, fast schwarzer Pyramiden-Tetraeder, welche in der Zusammensetzung dem beschriebenen Aluminium-Salz entsprechen. Zur Reindarstellung krystallisiert man wiederholt aus heifs gesättigter wässriger Lösung um.

Für $\text{KNa}_2\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 = 4\text{H}_2\text{O}$				Gefunden			
	Berechnet	I	II	III	IV	V	VI
K =	8.25	8.30	8.66	—	—	—	—
Na „	9.74	9.69	9.44	—	—	—	—
C_2O_4 „	55.70	55.48	55.65	—	—	—	—
Cr „	11.08	10.92	10.85	11.13	10.71	11.39	11.43
H_2O „	15.23	15.15	15.36	15.38	15.18	—	—

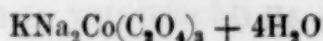
Das Salz läßt sich nur aus heifs gesättigten Lösungen unzersetzt umkrystallisieren. Aus kalten Lösungen krystallisiert bei

freiwilligem Verdunsten Kalium-Salz aus, während Natrium-Salz in Lösung bleibt.

Kobaltoxyd-Salze.

Entsprechend, wie aus Kalium-Chrom-Oxalat und Kalium-Aluminium-Oxalat erhält man auch aus Kobaltoxyd-Kalium-Oxalat¹ mittelst Chlornatrium ein regulär hemiedrisches Tripel-Salz.

Zu dessen Darstellung versetzt man eine bei 30° gesättigte Lösung des Kalium-Doppelsalzes mit der gleichen Gewichtsmenge NaCl, dann unter Umrühren mit so viel Alkohol, daß dadurch eine bleibende Trübung hervorgerufen wird. Man läßt in der Kälte und im Dunkeln 12 Stunden stehen, gießt die Lösung ab, löst die Krystalle in thunlichst wenig lauwarmem Wasser und versetzt wieder mit Alkohol bis zur Trübung. Von den nach einigen Stunden ausgeschiedenen Krystallen wurde nur eine Kobalt-Bestimmung gemacht, welche ein für die Formel



stimmendes Resultat gab.

Berechnet für die Formel	Gefunden
Co = 12.24 %	12.26

Das Salz bildet tief dunkelgrüne, fast schwarze Pyramiden-Tetraeder, bisweilen auch andere Formen.

Wir haben schliesslich noch das Baryum-Kobaltoxyd-Oxalat analysiert, welches sich in Gestalt eines grünen undeutlich krystallinischen Niederschlags ausscheidet, wenn eine wässerige kalte Lösung des Kalium-Salzes mit Chlorbaryum-Lösung vermischt wird.² Das gepulverte Salz wurde über Schwefelsäure getrocknet.

Berechnet für	Gefunden		
$3\text{Ba}(\text{C}_2\text{O}_4) + \text{Co}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 12\text{H}_2\text{O}$	I	II	III
Ba = 32.32	32.05	—	—
Co „ 9.23	—	9.09	—
H ₂ O „ 16.96	—	—	16.79

Das Salz bildet haarfeine, in kaltem Wasser sehr wenig, in warmem ziemlich lösliche grüne Nadelchen. Die kochende Lösung zersetzt sich schnell unter Entfärbung. In Alkohol ist es unlöslich.

Mit Chlorstrontium liefert das Kalium-Salz in nicht zu verdünnter Lösung grüne Nadelchen des Strontium-Kobaltoxyd-Oxalates.

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 19, 3101. 24, 2324.

² Ber. deutsch. chem. Ges. 19, 3101.

Dasselbe gleicht dem Baryum-Salz durchaus, ist aber in Wasser leichter löslich.

Die Doppel-Oxalate des Kobaltoxyds können ferner erhalten werden, wenn wässrige, neutrale, mit dem Oxalat eines Alkalimetalles im Überschuss versetzte Kobaltoxydul-Salz-Lösung mit Wasserstoff-Superoxyd kurze Zeit auf 70—80° erwärmt und dann mit etwas Essigsäure angesäuert werden.

Die mit Wasserstoff-Superoxyd versetzten Lösungen färben sich beim Erwärmen zunächst dunkelviolett und dann plötzlich unter heftiger Gasentwicklung intensiv grün. Nach dem Ansäuern mit Essigsäure kann so zum Beispiel das Kalium-Doppelsalz durch Zusatz von Alkohol abgeschieden werden.

Aachen, den 10. April 1893. Anorg. Labor. der kgl. techn. Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. April 1893.

Zur Kenntnis der komplexen anorganischen Säuren V.

Von

F. KEHRMANN.

Aus dem Anorg. Labor. der techn. Hochschule zu Aachen.

Über die Phosphorluteowolframsäure. Nach Versuchen von Herrn BÖHM.

In der früher¹ gegebenen Übersicht der bisherigen Versuche zur Erforschung der komplexen Phosphorwolframsäuren habe ich darauf hingewiesen, daß eine Revision meiner gelegentlich der Entdeckung der Phosphorluteowolframsäure gemachten Mitteilungen² aus zwei Gründen nötig geworden sei.

Zunächst hatten einige nach der exakten Differenzmethode³ ausgeführte Bestimmungen des Verhältnisses $P_2O_5:WO_3$ Herrn KARL PAUL ziemlich genau das Verhältnis $P_2O_5:WO_3 = 1:18$ ergeben. Herrn PAULS Analysen sind in der Tabelle mit P. bezeichnet. Ferner hatte die Untersuchung der Spaltung normaler Phosphorduodeciwolframate durch einen begrenzten Überschuß starker Basen³ gezeigt, daß aus der Salzreihe $3RO \cdot P_2O_5 \cdot 24WO_3$ als Hauptprodukt der Umsetzung eine Salzreihe $7RO \cdot P_2O_5 \cdot 22WO_3$ entsteht, aus welcher durch die Einwirkung starker Säuren einerseits Phosphorduodeciwolframat zurückgebildet, und andererseits eine neue Salzreihe $3RO \cdot P_2O_5 \cdot 21WO_3$ gebildet wird. Es war infolgedessen denkbar, daß bei der früher² beschriebenen Einwirkung von Karbonaten der Alkalimetalle auf die normalen Salze der Luteosäure nicht eine einfache Addition der Base stattfindet, wie damals die Analysen gedeutet worden sind, sondern daß vielleicht ähnlich, wie im Falle der Duodecisäure, die Bildung der neuen Salzreihe mit Abspaltung von Wolframsäure verknüpft sei. Die neue Salzreihe konnte in der prozentischen Zusammensetzung bezüglich des Verhältnisses von $P_2O_5:WO_3$ der Luteoreihe möglicherweise sehr nahe-

¹ Diese Zeitschr. 1, 423. — ² Ber. deutsch. chem. Ges. 20, 1805.

³ Ber. deutsch. chem. Ges. 24, 2326.

stehen. Die früheren Analysen konnten darüber keinen Aufschluss geben. In der That hat nun die von Herrn BÖHM auf meine Veranlassung unternommene Revision festgestellt, daß erstens in der Luteoreihe wirklich genau das Verhältniss $1\text{P}_2\text{O}_5:18\text{WO}_3$ obwaltet, und daß zweitens bei Einwirkung der Alkalikarbonate thatsächlich eine Spaltung eintritt. Die dabei entstehende farblose Salzreihe entspricht der Formel $5\text{RO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 17\text{WO}_3$.

Es wird also aus den normalen Salzen der Luteosäure durch Alkalikarbonate 1WO_3 in Form von Wolframat abgespalten und gleichzeitig 2RO addiert.

Da nun früher die Untersuchung der Einwirkung starker Säuren auf die farblose Salzreihe die ausschließliche Regeneration von Luteosalzen festgestellt haben wollte, was mit den jetzt ermittelten Thatsachen in unlösbarem Widerspruch steht, wurden auch diese Versuche wiederholt. Dieselben haben ergeben, daß allerdings Luteoverbindungen das weitaus überwiegende Hauptprodukt der Säurespaltung sind, daß aber doch zugleich mit einer Spur Phosphorsäure sehr geringe Mengen von Duodeciverbindungen entstehen. Die Quantitäten dieser Nebenprodukte der Säurespaltung sind aber bei Ausführung des Versuches mit geringen Mengen so minimal, daß dieselben bei der qualitativen ersten Untersuchung des Vorganges¹ unbemerkt geblieben sind.

Diese Resultate weisen aufs eindringlichste darauf hin, theoretische Erwägungen zurückzudrängen und die Versuche reden zu lassen.

Wir haben ferner eine Methode zur Trennung der komplexen Säuren von den Alkalien und vielen Schwermetalloxyden ausgearbeitet, welche in ihrer jetzigen Gestalt zwar nicht ausnahmslos, aber doch in sehr vielen Fällen anwendbar ist und namentlich gestattet, das Verhältniss von Basis und Säure in den komplexen Salzen der Alkalimetalle mit sehr befriedigender Schärfe zu bestimmen. Die Methode beruht auf der Fällbarkeit der komplexen Säuren durch saure Lösungen gewisser organischer Basen.

Die folgenden Analysen des Kalium- und des Ammoniumsalzes der Luteosäure, sowie der freien Säure selbst schliessen jeden Zweifel bezüglich deren Zusammensetzung aus. Das zu den Analysen benutzte Material, welches im wesentlichen nach den bekannten Methoden dargestellt wurde, ist auf das sorgfältigste durch wiederholte Krystallisation gereinigt worden und sicher vollkommen einheitlich und rein gewesen.

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **20**, 1805.

Kaliumsalz $3K_2O \cdot P_2O_5 \cdot 18WO_3 + 14H_2O$.

- I. 2.8210 unverwittertes Salz gaben 0.1500 Wasser;
 II. 1.9337 verloren durch Glühen . . 0.0947 „
 III. 4.0086 wasserhalt. entsprechend 3.8123 wasserfreiem Salz gaben
 0.3715 KCl „ 0.2347 K_2O (nach der Chinolinmethode);
 IV. 6.0679 wasserhalt. „ 5.7707 wasserfreiem Salz gaben
 0.5500 KCl „ 0.3475 K_2O , und ferner
 5.3137 $P_2O_5 + WO_3$ (durch Glühen des Chinolinsalzes).
 Hierin wurden gefunden 0.2720 $Mg_2P_2O_7$, entsprechend
 0.1740 P_2O_5 und 5.1397 WO_3 ;
 V. 5.0300 wasserhalt. entsprechend 4.7786 wasserfrei gaben
 0.2514 Wasser und 0.2383 $Mg_2P_2O_7$ entspr. 0.1524 P_2O_5 ;
 VI. 7.1183 wasserhalt. entsprechend 6.7625 wasserfreiem gaben
 0.6556 KCl „ 0.41424 K_2O (Chinolinmethode).

Berechnet für $3K_2O \cdot P_2O_5 \cdot 18WO_3$	Gefunden			
	III	IV	V	VI
$K_2O = 6.13$	6.15	6.02		6.125
$P_2O_5 = 3.09$		3.01	3.18	
$WO_3 = 90.78$		89.06		

Berechnet für $3K_2O \cdot P_2O_5 \cdot 18WO_3 + 14 \text{ aqua.}$	Gefunden		
	I	II	V
$H_2O = 5.19\%$	5.31	4.89	5.00.

Ammoniumsalz $3(NH_4)_2O \cdot P_2O_5 \cdot 18WO_3 + 14 \text{ aqua.}$

- P. I. 5.2075 verloren durch Glühen 0.3930 Wasser + Ammoniak und gaben
 0.2500 $Mg_2P_2O_7$ entsprechend 0.1599 P_2O_5 und 4.65459 WO_3 .
 P. II. 8.6160 verloren durch Glühen 0.7285 Wasser + Ammoniak und gaben
 0.4090 $Mg_2P_2O_7$ entsprechend 0.26161 P_2O_5 und 7.62589 WO_3 .
 P. IIIa. 1.5195 verloren durch Glühen 0.1155 $H_2O + NH_3$,
 b. 1.6387 gaben durch Titration 0.035785 NH_3 .²
 P. IVa. 1.3815 nicht ganz trocken verloren durch Glühen 0.1140 Wasser + NH_3 .
 b. 2.6603 gaben 0.0574 NH_3 .

Aus I berechnet sich $P_2O_5 : WO_3 = 1 : 17.60$.

„ II „ „ $P_2O_5 : WO_3 = 1 : 17.84$.

Berechnet für $3(NH_4)_2O \cdot P_2O_5 \cdot 18WO_3$	Gefunden	
	III	IV
$NH_3 = 2.28\%$	2.307	2.30

Freie Säuren $3H_2O \cdot P_2O_5 \cdot 18WO_3 + 38H_2O$.³

- I. 6.4374 verloren durch Glühen 0.9452 Wasser und
 gaben 0.2833 $Mg_2P_2O_7$ entsprechend 0.181244 P_2O_5 und
 5.310956 WO_3 ,
 II 8.5234 verloren durch Glühen 1.2572 Wasser und
 gaben 0.3708 $Mg_2P_2O_7$ entsprechend 0.237223 P_2O_5 und
 7.028977 WO_3 .

¹ Aus Analyse IV berechnet sich $P_2O_5 : WO_3 = 1 : 18.06$.

² Das NH_3 wurde mit Na-Lauge destilliert und titriert.

³ Diese Zeitschr. 1, 432, steht infolge Druckfehlers 18 statt 38.

Aus I berechnet sich $P_2O_5 : WO_3 = 1 : 17.94$.

„ II „ „ $P_2O_5 : WO_3 = 1 : 18.13$.

Berechnet für $3H_2O \cdot P_2O_5 \cdot 18WO_3 + 38 \text{ aqua}$. Gefunden

$H_2O = 14.60$

I.	II.
14.68	14.75.

Spaltung des normalen NH_4 -Salzes durch Ammoniumbikarbonat.

Versetzt man eine kaltgesättigte Lösung des Salzes mit einer 10%igen Bikarbonatlösung in kleinen Anteilen, ohne zu erwärmen, so scheidet sich sehr bald unter Trübung der Flüssigkeit ein weißer krystallinischer Niederschlag aus. Sobald dessen Menge nicht mehr sichtbar zunimmt, setzt man von neuem Bikarbonatlösung zu und fährt hiermit fort, bis die gelbe Farbe der Flüssigkeit eben verschwunden ist, indem man nach jedesmaligem Zusatz die Beendigung der Ausscheidung abwartet. Der abgesaugte und mit kleinen Wassermengen ausgewaschene Niederschlag wird in der eben ausreichenden Quantität des gleichen Lösungsmittels heiß mit der Vorsicht gelöst, daß man längeres Kochen vermeidet und sofort möglichst rasch heiß filtriert. Die nach dem Erkalten in reichlicher Menge ausgeschiedenen farblosen schweren tafelförmigen Krystalle sind analysenrein.

Die Bestimmung des Verhältnisses von $P_2O_5 : WO_3$ in diesen Krystallen gab folgende Resultate:

- I. 5.2230 entsprechend $4.6077 P_2O_5 + WO_3$ verloren durch Glühen
0.6153 $H_2O + NH_3$ und gaben
0.2535 $Mg_2P_2O_7$ entsprechend 0.162148 P_2O_5 .
- II. 6.3492 entsprechend $5.6040 P_2O_5 + WO_3$ verloren durch Glühen
0.7452 $H_2O + NH_3$ und gaben
0.3033 $Mg_2P_2O_7$ entsprechend 0.194002 P_2O_5 .
- III. 7.4632 entsprechend $6.5872 P_2O_5 + WO_3$ verloren durch Glühen
0.8760 $H_2O + NH_3$ und gaben
0.3583 $Mg_2P_2O_7$ entsprechend 0.229183 P_2O_5 .

Aus I berechnet sich $P_2O_5 : WO_3 = 1 : 16.78$

„ II „ „ „ „ „ = 1 : 17.06

„ III „ „ „ „ „ „ = 1 : 16.98.

Kocht man die Lösung dieses Ammoniumsalzes einige Zeit, so entweicht Ammoniak, und man erhält beim Erkalten keine oder nur wenige Krystalle, weil der größte Teil eine nicht näher untersuchte Zersetzung erlitten hat.

Spaltung des normalen Kaliumsalzes durch Kaliumbikarbonat.

Dieselbe wird genau so ausgeführt, wie die beschriebene Spaltung des Ammonsalzes.

Das Kaliumsalz krystallisiert aus heifs gesättigter Lösung in schneeweissen, atlasglänzenden Blättchen, welche in kaltem Wasser schwer löslich sind und sich beliebig oft aus siedendem Wasser umkrystallisieren lassen, ohne Zersetzung zu erleiden. Die kochend heisse Lösung hat einen Stich ins Gelbe, wird aber beim Erkalten wieder farblos. Die Zersetzlichkeit des Ammonsalzes beruht offenbar auf der Flüchtigkeit des Ammoniaks. Das Kaliumsalz entspricht der Formel $5K_2O \cdot P_2O_5 \cdot 17WO_3 + 22 \text{ aqua}$.

I. 5.0350 verloren durch Glühen 0.4040 Wasser

II. 3.8657 entsprechend 3.5555 wasserfreiem Salz gaben 0.5818 KCl
entsprechend 0.36704 K_2O .

Berechnet für $5K_2O \cdot P_2O_5 \cdot 17WO_3 + 22 \text{ aqua}$

Gefunden

$K_2O = 10.32$

I
10.32

II

$H_2O = 8.23$

—

8.02

Die nun festgestellten Formeln unterscheiden sich von den früher¹ angenommenen nur dadurch, dafs auf $5RO$ und $1P_2O_5$ jetzt $17WO_3$ anstatt $16WO_3$ kommen; ein so geringer Unterschied in der prozentischen Zusammensetzung, dafs daraus ein Vorwurf gegen die früheren Analysen nicht erhoben werden kann. Natürlich werden aber jetzt die Schlüsse, die damals bezüglich der Konstitution der Luteosäure gezogen wurden, hinfällig, insofern die genetischen Beziehungen der farblosen und der gelben Salzreihe, die ja nicht zu leugnen sind, ganz anderer Natur sind, als damals vielleicht etwas voreilig angenommen wurde. Andererseits wäre es aber gewifs verfrüht, den Versuch schon heute zu machen, die alte unrichtige Theorie durch eine bessere zu ersetzen. Dazu reichen die nunmehr bekannt gewordenen Thatsachen bei weitem nicht aus.

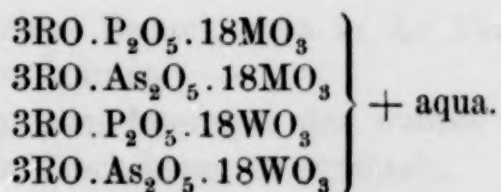
Die Kaliumbestimmung im letztbeschriebenen Salze gelingt sehr befriedigend durch Füllen der komplexen Säure mit essigsaurem Chinolin. Man stellt sich zu diesem Zwecke eine verdünnte Lösung her, welche in 100 ccm etwa 2 g Chinolin und 5 g Essigsäure enthält. Eine zur vollständigen Fällung mehr als hinreichende Menge dieser Lösung wird auf $50-60^\circ$ erwärmt und unter Umrühren mit der heissen wässrigen Lösung des Kaliumsalzes gefällt. Der quantitativ abgeschiedene weisse flockige Niederschlag wird mit einer siedenden, stark verdünnten Lösung von Chinolinacetat, etwa ein Teil der zum Füllen benutzten Flüssigkeit auf 2—3 Teile Wasser, durch Dekantation ausgewaschen. Das Filtrat, welches

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 20, 1805.

alles Kalium als Acetat neben Chinolin und Essigsäure enthält, wird zuerst in einer Platinschale auf dem Wasserbade bis zur Verflüchtigung von Chinolin und Essigsäure eingedampft, dann durch Zusatz eines kleinen Überschusses von Salzsäure in Chlorkalium übergeführt und dieses in bekannter Weise zur Wägung gebracht.

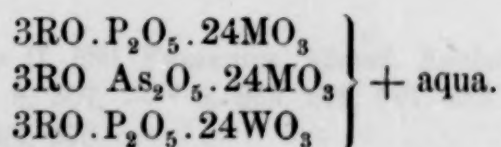
Im wesentlichen nach dem beschriebenen Verfahren hat Herr BÖHM eine ganze Reihe von Kaliumbestimmungen in den Kaliumsalzen verschiedener komplexer Säuren mit sehr befriedigenden Resultaten ausgeführt. In manchen Fällen ist es geboten, anstatt Essigsäure Schwefelsäure oder Salzsäure anzuwenden, wobei man sich in der Wahl der Säure nach der Natur des zu analysierenden Salzes zu richten hat, ohne daß die Ausführung hierdurch wesentlich modifiziert wird. Die Niederschläge sind in Wasser ganz oder fast unlöslich, meist so gut wie unlöslich in einer sehr verdünnten Lösung des zur Fällung benutzten Chinolinsalzes und lassen sich gut auswaschen und klar filtrieren. Das Chinolin scheint nach den bisherigen vergleichenden Versuchen den Vorzug vor anderen organischen Basen, z. B. vor Pyridin, Anilin, und auch wegen seiner großen Flüchtigkeit vor vielen Alkaloiden zu verdienen. Die betreffenden analytischen Belege werden in einer späteren Abhandlung bedeutend vervollständigt werden.

Zum Schlusse möchten wir schon heute als Resultat vergleichender Untersuchung einer Anzahl von Phosphor- und Arsenwolframsäuren bzw. Molybdänsäuren vorgreifend mitteilen, daß die 4 Säuren resp. Salzreihen



in Zusammensetzung und Reaktion so durchgreifende Analogien unter sich aufweisen, daß nicht daran gezweifelt werden darf, daß dieselben eine zusammengehörige Familie strukturanaloger Substanzen bilden, es also zu ihrer Erforschung nur der Feststellung der Konstitution eines Gliedes bedarf.

Ganz dasselbe gilt für die folgenden 3 Reihen:



Das vierte noch fehlende Glied $3\text{RO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{WO}_3$ hoffen wir darzustellen. Die Versuche, welche dieses für die Erforschung der Konstitution nicht bedeutungslose Resultat ergeben haben, werden seinerzeit mitgeteilt werden. Manche Thatsachen deuten darauf hin, daß noch eine Anzahl anderer komplexer Salzreihen solche strukturanaloge Gruppen bilden, eine Annahme, welche Gegenstand vergleichender Untersuchungen sein wird.

Aachen, 1. April 1893. *Anorg. Laborator. der techn. Hochschule.*

(Bei der Redaktion eingegangen am 17. April 1893.)

Über die maßanalytische Bestimmung freien Chlors.

Von

C. FRIEDHEIM.

Die maßanalytische Bestimmung freien Chlors im Chlorwasser erfolgt am sichersten nach BUNSEN-SCHWARZ durch Einfließenlassen desselben in eine Lösung von überschüssigem Kaliumjodid und Ermittlung des ausgeschiedenen Jods mittelst Natriumthiosulfats.¹ Als dieser Methode gleichwertig gilt die Titration mit arseniger Säure, deren Überschuss nach Zusatz des Chlorwassers durch Jod bestimmt wird.²

Unrichtige Resultate werden jedoch erhalten, wenn man an Stelle des Kaliumjodids Natriumkarbonat zur Absorption verwendet, dann ersteres hinzufügt und das ausgeschiedene Jod titriert, worauf schon MOHR an verschiedenen Stellen³ der V. Auflage seines Lehrbuches hinweist. Als Ursache dieser Anomalie giebt er an,⁴ „dass sich möglicherweise Jodsäure bilde, die nicht denselben Verlauf zeigt, wie freies Jod,“ welche Bemerkungen in die Neubearbeitung seines Werkes übernommen wurden.⁵ —

Es schien nicht ohne Interesse, den wahren Grund der offenbar unrichtig gedeuteten Erscheinung zu ermitteln.

Zunächst war zu diesem Zwecke erforderlich, das Verhalten des Chlors gegen Natriumkarbonat unter Anwendung von arseniger Säure zu ermitteln:

Zur Anstellung der Versuche diente frisch bereitetes, vor direkter Einwirkung des Lichtes geschützt aufbewahrtes Chlorwasser, dessen wahrer Gehalt vor jeder Titration mittelst arseniger Säure und Jod durch Kaliumjodid und Thiosulfat bestimmt wurde.

¹ ROSE-FINKENER II, 580. FRESSENIUS, *Quant. Analyse* II, 475.

² MOHR-CLASSEN S. 307. — ³ S. 269, 272, 327, 331. — ⁴ S. 272.

⁵ S. 307, 310, 369, 373.

1 ccm As_2O_3 = 0.0048 g As_2O_3 = 0.00349 g Chlor.

1 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ = 0.012605 g Jod = 0.00344 g Chlor.

Angewendete Kubikcentimeter Chlor in Wasser	Zur Titration des frei gemachten Jods verbrauchte Kubikcentimeter $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Also angewendetes Cl in Gramm	Angewendete Kubikcentimeter Na_2CO_3 -Lösung	Darin enthalten: Gramme Na_2CO_3	Zugefügtes Chlorwasser in Kubikcentimeter	Verbrauchte Kubikcentimeter Arsenige Säure	Also gefundenes Chlor in Gramm	d. h. in Prozenten vom angewendeten Chlor (Spalte 3)	Wahrer Gehalt der Na_2CO_3 -Lösung, die Verdünnung durch Chlorwasser inbegriffen
1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
20	20.71	0.07124	20	8	20	20	0.0698	97.98	20
20	26.07	0.08968	20	4	20	25.24	0.08808	98.21	10
20	26.07	0.08968	20	4	20	25.26	0.08815	98.29	10
20	25.74	0.08855	30	4	20	25.29	0.08826	99.67	8
20	24.16	0.08311	40	4	20	23.83	0.08316	100.08	6.67

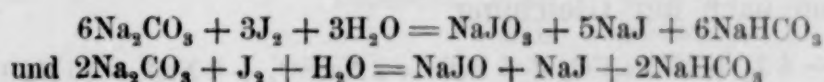
Ein Vergleich der Spalten 3, 8, 9 und 10 zeigt, daß bei einer $6\frac{2}{3}\%$ überschreitenden Konzentration der Absorptionsflüssigkeit ein mit steigendem Gehalt an Natriumkarbonat wachsender Fehler eintritt, der bei Temperaturerhöhung gleichfalls wächst:

Angewendete Kubikcentimeter Chlor in Wasser	Zur Titration des frei gemachten Jods verbrauchte Kubikcentimeter $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Also angewendetes Chlor	Angewendete Kubikcentimeter Na_2CO_3 -Lösung, enthaltend 8 g Na_2CO_3	Zugefügtes Chlorwasser in Kubikcentimetern	Verbrauchte Kubikcentimeter As_2O_3	Anfangs- } Temperatur End- } bei der Titration	Also gefundenes Chlor in Gramm	d. h. in Prozenten vom angewendeten Chlor (Spalte 3)	Wahrer Prozentgehalt der Na_2CO_3 -Lösung, die Verdünnung mit Chlorwasser eingerechnet
1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
20	19.15	0.06588	20	20	18.38	30°—25°	0.06414	97.36	20
20	19.15	0.06588	20	20	18.21	41°—32°	0.06355	96.46	20
20	18.92	0.06508	20	20	17.96	65°—46°	0.06268	96.31	20

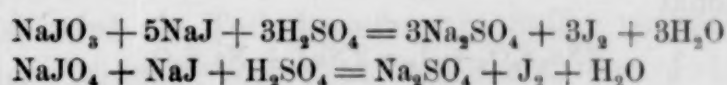
Bei zu starker Konzentration des Karbonats und Temperaturerhöhung zeigt also die arsenige Säure zu wenig Chlor an, was jedenfalls auf die Bildung von Chlorat, welches auf sie in alkalischer Lösung nicht oxydierend einwirkt, zurückzuführen ist. Aus diesem Grunde kamen bei den folgenden Versuchen verdünntere Lösungen des Karbonats zur Verwendung:

Läßt man in eine solche Chlorwasser einfließen und titriert nach Zusatz von Kaliumjodid das frei gewordene Jod mit Thiosulfat,

so findet man nicht entfernt die dem angewendeten Chlor äquivalente Menge. Ist diese Fehlerquelle, wie MOHR annahm, lediglich durch die Bildung von Jodat und — wie hier gleich angeführt sein möge — durch die ja auch in Betracht kommende von Hypojodit bedingt, so müßte beim Ansäuern der durch Thiosulfat entfärbten Lösung die durch Oxydation im Sinne der Gleichungen



gebundene Menge Jods wieder frei gemacht werden:



und durch dann wiederholte Titration der fehlende Teil gefunden werden.

Dies ist aber nicht der Fall:

Nach Zusatz des KJ in alkalischer Lösung titriert gefunden	Nach dem Ansäuern ferner gefunden	Also Total von 100	Differenz
25.6 % Jod	17.03 % Jod	42.63	57.37 %
31.00 % „	19.64 % „	50.64	49.36 %
32.76 % „	21.16 % „	53.92	47.08 %
39.34 % „	14.00 % „	53.34	47.68 %

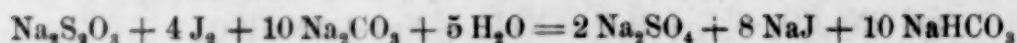
Wohl aber wird fast genau die theoretische Menge Jod gefunden, wenn man nicht erst in alkalischer Lösung titriert, dann ansäuert und wieder titriert, sondern nach Zusatz des Chlorwassers zum Karbonat diese Lösung sofort in eine mit überschüssiger Schwefelsäure versetzte Lösung von Kaliumjodid fließen läßt und darauf das frei gewordene Jod bestimmt.

Kubik- centimeter Chlorwasser in KJ	Gebrauchte Kubik- centimeter $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Also angewendetes Chlor in Grammen	Kubik- centimeter Chlorwasser in Na_2CO_3	Gebrauchte Kubik- centimeter $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Also gefundenes Chlor in Grammen	und in Prozenten von angewen- detem Chlor
20	28.54	0.09818	20	28.50	0.09804	99.86
20	28.54	0.09818	20	28.49	0.09802	99.84
10	14.10	0.0485	10	14.08	0.0484	99.79
10	14.10	0.0485	10	14.05	0.0483	99.59

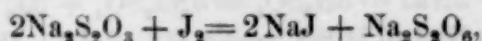
Hieraus folgt, dafs, abgesehen von der Bildung von Sauerstoffsäuren des Jods, eine weitere Fehlerquelle in der direkten Titration bei Gegenwart des freien Karbonats liegen mufs. —

Dieselbe besteht darin, dafs in alkalischer Lösung, ebenso wie durch Chlor und Brom, auch durch Jod das Thiosulfat zu Sulfat oxydiert wird.

Da dann nach der Gleichung



1 Mol. Thiosulfat achtmal soviel Jod zerstört, wie bei der Bildung von Tetrathionat



wird bei der Titration in alkalischer Lösung weniger Thiosulfat verbraucht und, da der Wirkungswert der Thiosulfatlösung nach letzterer Gleichung berechnet ist, somit weniger freies Jod angezeigt als in Wahrheit vorhanden ist.

Aus der verbrauchten Menge Thiosulfat läfst sich somit gar nicht die freie Menge Jod ermitteln; hierzu ist vielmehr die Bestimmung der gebildeten Schwefelsäure erforderlich.

Bei den folgenden Versuchen war es unnötig, Chlorwasser, Natriumkarbonat und Kaliumjodid zu verwenden; es wurde vielmehr direkt mit Jodlösung von bekanntem Gehalt gearbeitet:

$$\begin{array}{ll} 1 \text{ ccm Jod} = 0.013091 \text{ g Jod} & 1 \text{ ccm Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0.012548 \text{ g Jod} \\ & = 1.043 \text{ ccm Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 & = 0.015598 \text{ g Na}_2\text{S}_2\text{O}_3. \end{array}$$

45.5 ccm Jodlösung wurden zu einer Lösung von 1.06 g Na_2CO_3 in 250 ccm H_2O gesetzt und die gelb gefärbte Flüssigkeit sofort titriert. Zur Entfärbung sind erforderlich 21.40 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ und nach dem nun erfolgten Ansäuern zur Bindung des freigewordenen Jods weitere 12.00 ccm.

Also scheinbar als freies Jod vorhanden 0.26853 g Jod
und in Jodat verwandelt 0.15058 „ „
gefunden 0.41911 „ „
statt 0.5956 „ „ d. h. 70.37%.

Der Fehler ist jedoch, wie oben erläutert und nun zu beweisen, ein scheinbarer:

Angewendet dieselben Mengenverhältnisse wie soeben:

Zur Entfärbung gebraucht..... 21.90 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$,
nach dem Ansäuern mit Chlorwasserstoffsäure 12.75 ccm „

Die Bestimmung der Schwefelsäure¹ in der jetzt entfärbten Lösung ergab 0.08378 g BaSO_4 , die, da 2 Mol. BaSO_4 1 Mol. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ entsprechen, einem Verbrauch von 0.028 406 g oder 1.82 ccm Thiosulfat, die zu Sulfat oxydiert wurden, gleichkommen.

¹ Ausgeführt wie von TOPF, *Zeitschr. anal. Chem.* 26, 166, angegeben.

Man hat also

21.9 — 1.82 = 20.08 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ übergeführt	
in Tetrathionat	= 0.2525 g Jod
1.82 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ übergeführt in Sulfat	
(1 ccm = 8×0.012548 gr Jod)	= 0.1827 g Jod
12.75 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ zur Titration des in	
Sauerstoffsäuren verwandelten Jods	= 0.1600 „ „
Gefunden: Total	0.5952 „ „
statt	0.5956 „ „ d. h. 99.99%.

Läfst man also Chlorwasser in Natriumkarbonat fließen und titriert das bei Zusatz von Kaliumjodid frei werdende Jod mit Thiosulfat, so wird ein Teil desselben in Sulfat verwandelt. Hierin, sowie in der Bildung von Sauerstoffsäuren des Jods liegen die Fehlerquellen der Methode, die sich durch die beschriebene Versuchsanordnung aufdecken und vermeiden lassen.¹ —

Das Verhalten einer titrierten Jodlösung gegen Karbonate ist bereits eingehend von TOPF studiert worden:² Er führt die oben geschilderten Erscheinungen auf die Bildung von Hypojodit, welches im Gegensatz zu Jodat das Thiosulfat in der alkalischen Lösung oxydiert, zurück. Es ist oben auseinandergesetzt, daß dies nicht der Grund der erwähnten Anomalie sein kann, und dies läßt sich auch gut dadurch beweisen, daß man durch Ausschütteln des freien Jods mittelst Chloroform und darauffolgende Titration das Arbeiten in alkalischer Lösung ganz vermeidet und erst nach Entfernung des freien Jods ansäuert und den oxydierten Teil ermittelt:

Angewendet dieselben Mengen wie oben:

Das in Chloroform gelöste Jod erfordert 26.1 ccm Thiosulfat	= 0.3275 g
die angesäuerte Lösung 21.2 „ „	= 0.2660 „
also gefunden	0.5935 „
statt	0.5956 „ d. h. 99.65%.

Hier wird also infolge Ausschlusses des Natriumkarbonats der wahre Gehalt an freiem Jod ermittelt.

Daß hier fast die doppelte Menge Halogen in Jodat übergegangen ist, wird durch die beim Ausschütteln bewirkte innigere Vermischung bedingt. Auch von der Zeitdauer der Einwirkung des freien Jods auf das Karbonat hängt die Menge des gebildeten Jodats ab, wie aus folgender Tabelle hervorgeht:

¹ Der siebente Teil der scheinbar zu wenig gefundenen Kubikzentimeter Thiosulfatlösung muß dem in Sulfat übergeführten Teile entsprechen.

² Jodometrische Studien, *Zeitschr. anal. Chem.* 26, 163 ff.

25 ccm Jod sollen gebrauchen	26.07 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
25 ccm „ zu der Lösung von 0.53 g Na_2CO_3 in 125 ccm H_2O gegeben, erfordern sofort titriert	12.05 „ „
nach 3 Minuten	10.— „ „
„ 10 „	8.65 „ „
„ 15 „	7.45 „ „
„ 30 „	6.75 „ „
„ 20 Stunden	2.65 „ „

Je länger die Einwirkung, um so gröfser wird die Menge des oxydierten Jods, aber um so kleiner mufs auch der Fehler bei der erörterten Methode werden:

Nach 3 Minuten: Zum Entfärben gebraucht 10 ccm = 0.12548 g Jod	
Nach dem Ansäuern 10.5 „ = 0.13175 „ „	
also gefunden: total	0.25723 g Jod
statt	0.32727 „ „ = 78.61%.
Nach 20 Stunden: Zum Entfärben gebraucht 2.65 ccm = 0.0332 „ „	
nach dem Ansäuern 22.3 „ = 0.2798 „ „	
also gefunden: total	0.3130 g Jod
statt	0.32727 „ „ = 95.63%.

Wissenschaftliches Chemisches Laboratorium Berlin N., 16. April 1893.

Eingegangen bei der Redaktion am 17. April 1893.

Referate.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Notiz über das Verhältnis der Energien der fortschreitenden Bewegung der Moleküle und der inneren Molekularbewegung der Gase, von H. CORNELIUS. (*Zeitschr. physik. Chem.* 11, 403—406.)

Danach kann der Wert $\frac{C'}{C} = \frac{5}{3}$ (C' spez. Wärme mit und C spez. Wärme ohne Ausdehnung) für den Quecksilberdampf nicht als Beweis für die Einatomigkeit des letzteren dienen. Es folgt aus dem obigen Verhältnis nur, daß die innere Molekularbewegung bei den Temperaturen, wo C und C' als konstant betrachtet werden dürfen, sich nicht mehr merklich mit der Temperatur ändert.

Hofmann.

Über die Bestimmung der elektrolytischen Dissoziation von Salzen mittelst Löslichkeitsversuchen, von SVANTE ARRHENIUS. (*Zeitschr. physik. Chem.* 11, 391—402.)

Verfasser wendet sich gegen die von NOYES (*Zeitschr. physik. Chem.* 9, 603) aufgestellte Behauptung, daß die aus der Löslichkeit berechneten Werte des Dissoziationsgrades den Vorzug verdienen gegenüber denen, welche die Bestimmung der Leitfähigkeit ergibt. Verfasser betrachtet die letzteren als die wahrscheinlichsten. Weiter gelangt derselbe zu dem bemerkenswerten Resultate, daß das Massenwirkungsgesetz für die stark dissoziierten Elektrolyte nicht gültig sein kann.

Hofmann.

Über cyklische Gleichgewichte, von M. WILDERMANN. (*Zeitschr. physik. Chem.* 11, 407—425.)

Hofmann.

Graphische Behandlung einiger thermodynamischer Probleme über Gleichgewichtszustände von Salzlösungen mit festen Phasen, von A. G. VAN RIJN VAN ALKEMADE. (*Zeitschr. physik. Chem.* 11, 289—327.)

Hofmann.

Über die Beteiligung eines Lösungsmittels an chemischen Reaktionen, von W. NERNST. (*Zeitschr. physik. Chem.* 11, 345—351.)

Hofmann.

Osmotischer Druck in Gemischen zweier Lösungsmittel, von W. NERNST. (*Zeitschr. physik. Chem.* 11, 1—6.)

Von allgemeinem Interesse erscheint der unter gewissen Voraussetzungen gezogene Schluss, daß der reziproke Wert der molekularen Siedepunktserhöhung eines Gemisches sich einfach additiv aus dem Prozentgehalt und den molekularen Siedepunktserhöhungen der beiden Lösungsmittel berechnet.

Hofmann.

Über die Dissoziationswärme einiger Säuren, von E. PETERSEN. (*Zeitschr. physik. Chem.* 11, 174—184.)

Verfasser berechnet die oben erwähnte GröÙe für H_3PO_2 , FH , $Cl_2HC.CO_2H$, H_3PO_4 und $C_2H_4(CO_2H)_2$ aus der Verdünnungswärme der Säuren und der Wirkung

der Säuren auf ihre Natriumsalze. Im Anschlusse daran bestimmt er den Dissoziationsgrad obiger Säuren bei verschiedener Konzentration mittelst der Gefrierpunktserniedrigung. *Hofmann.*

Über die Isothermenfläche von Salzlösungen, von AD. BLÜMCKE. (*Zeitschr. physik. Chem.* 11, 145—166.) *Hofmann.*

Über die Einwirkung der Temperatur auf das Drehungsvermögen von Flüssigkeiten, von A. COLSON. (*Compt. rend.* 116, 319—322.)

Verfasser hatte schon in früheren Publikationen den Nachweis zu führen versucht, daß die Thatsachen nicht immer mit der Theorie vom asymmetrischen Kohlenstoffatom übereinstimmen, insbesondere, daß der „Sinn“ der Drehung der Polarisationssebene durch die geltenden stereochemischen Anschauungen nicht mit Sicherheit vorausgesehen werden könne. Neue Versuche haben gezeigt, daß physikalische Ursachen, Temperaturveränderungen, das Drehungsvermögen gewisser Flüssigkeiten (es wurden untersucht: Isobutylamyläther, Diisoamyläther und Methylamyläther) ganz beträchtlich modifizieren und sogar zum Wechsel des Zeichens Veranlassung geben. Verfasser schließt daraus, daß die chemische Konstitution für den Wert und das Vorzeichen der Drehung nicht von hervorragender Bedeutung ist. *Rich. Jos. Meyer.*

Studium über die Verwendbarkeit des BECKMANNschen Siedeapparates von M. ROLOFF. (*Zeitschr. physik. Chem.* 11, 7—27.)

Die vorliegenden Versuche erstrecken sich auf die Anwendung des BECKMANNschen Siedeapparates zur Bestimmung: 1. der Dampftensionen der Lösungen nichtflüchtiger Stoffe, 2. der Dampftensionen der Lösungen flüchtiger Stoffe, 3. des osmotischen Druckes in Lösungsmittelgemischen, 4. der Änderung des Siedepunktes einer Flüssigkeit mit dem äußeren Druck. *Hofmann.*

Die Bestimmung des spezifischen Gewichts von in Wasser löslichen Salzen, III., von F. W. RETGERS. (*Zeitschr. physik. Chem.* 11, 328—344.)

In zwei früheren Abhandlungen (*Zeitschr. physik. Chem.* 3, 289 und 4, 189) hat der Verfasser gezeigt, daß die Methode des Schwebens in einer gleich dichten Flüssigkeit sich zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes fester Körper eignet. Die vorliegende Abhandlung enthält nun eine Reihe von Versuchen, neue möglichst schwere, nicht-wässerige Flüssigkeiten darzustellen. Das beste Resultat wurde erzielt mit einer gesättigten Lösung von Zinnjodid in Bromarsen, deren spezifisches Gewicht = 3.73 bei 15° ist. *Hofmann.*

Anorganische Chemie.

Über die Dichte des Stickstoffoxyds, von A. LEDUC. (*Compt. rend.* 116, 322—323.)

Die Dichtebestimmungen leiden unter der Unmöglichkeit, das Stickstoffoxyd in absolut reinem Zustande zu erhalten; sie bedürfen deshalb einer Korrektur. Die Versuche führten zu der Zahl 1.0387, welche nach Ansicht des Verfassers von der Wirklichkeit höchstens um eine Einheit in der letzten Stelle differiert. Die mehrfach ausgesprochene Ansicht, man könne ganz reines Stickstoffoxyd aus seiner Verbindung mit Eisenchlorür darstellen, bestätigte sich nicht. Trieb man das Gas aus einer konzentrierten Eisenchlorürlösung aus und fing es in einer ebensolchen Lösung auf, so wurde es nicht vollständig absorbiert, sondern es

blieb stets ein Gasrückstand von ein bis zwei Tausendstel, dessen Menge sich mit der angewandten Temperatur steigerte. Dieser Rückstand scheint Sauerstoff zu sein.

Rich. Jos. Meyer.

Über die Darstellung von Magnesiumstickstoff, von S. PASCHKOWEZYK.
(*Journ. pr. Chem.* 47, 89—94.)

Die vollständige Azotierung des Magnesiums gelingt bei lockerer Verteilung desselben und bei überschüssigem Ammoniak. Dieser Verbindung kommt die Formel Mg_3N_2 zu. Die Bestimmung des Stickstoffes geschah in der Weise, daß der Magnesiumstickstoff mit ca. 55%iger Schwefelsäure zerlegt und das gebildete Ammoniak durch Ätznatron ausgetrieben und mit titrierter Schwefelsäure gemessen wurde. Viel langsamer reagiert erhitztes Magnesium mit freiem Stickstoff, doch läßt sich auch so ein Präparat erhalten, welches noch die Zusammensetzung Mg_3N_2 zeigt.

Hofmann.

Über ein reguläres wasserfreies Calciumnitrat, von J. W. RETGERS.
(*Zeitschr. Kryst.* 21, 257).

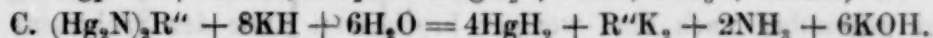
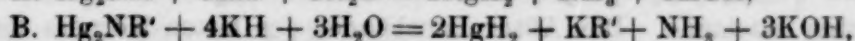
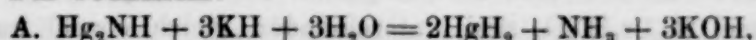
Man erhält dasselbe in mikroskopisch kleinen Oktaedern, wenn man das monokline Hydrat $Ca(NO_3)_2 + 4H_2O$ auf ca. 150° erhitzt.

Hofmann.

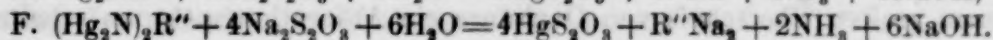
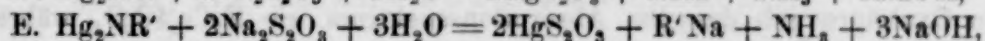
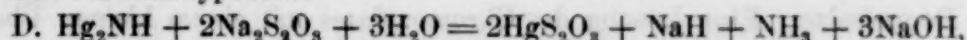
Einwirkung von Kaliumjodid und Natriumhyposulfit auf die Merkuroammoniumsalsze, von E. BALESTRA. (*Gazz. chim.* [1892] 12, 557.)

Verfasser hat eine Reihe von Versuchen angestellt, indem er sowohl Kaliumjodid als Natriumhyposulfit auf zahlreiche Merkuroammonium-Verbindungen einwirken liefs. In beiden Fällen werden diese Salze unter Entwicklung von Ammoniak und Bildung von Natrium-, bzw. Kaliumhydroxyd gelöst. Der Verlauf der Reaktion führt zu folgenden allgemeinen Formeln ($H = Cl - Br - J$; $R' = NO_3$ etc.; $R' = SO_4 - CO_3$ etc.):

I. Für Jodkalium:



II. Für Natriumhyposulfit:



Sertorius.

Neue Merkuroammoniumsalsze, von E. BALESTRA. (*Gazz. chim.* [1892] 12, 563.)

Bei Digestion von gelbem Quecksilberoxyd mit einer Lösung von essigsauerm Ammonium entsteht ein weißes Pulver, das sich beim Trocknen an der Luft schwach gelb färbt. Die Resultate der Analyse entsprechen der Formel: $Hg_2N \cdot C_2H_3O_2$. — Durch Behandlung einer Quecksilberacetatlösung mit Ammoniak erhielt Verfasser farblose, zerfließliche, prismatische Krystalle und berechnet die Formel: $Hg_2N \cdot C_2H_3O_2 \cdot 3C_2H_5NH_4O_2 \cdot H_2O$. — Durch Auflösen von Quecksilbertartrat in Ammoniak entsteht eine leicht zersetzliche, amorphe Masse, für welche die Formel: $(Hg_2N)_2C_4H_4O_6 \cdot 2\frac{1}{2}H_2O$ gefunden wurde. — Bei Behandlung einer Lösung von gelbem Quecksilberoxyd in Ammoniumtartrat mit Wasser entsteht ein weißer amorpher Niederschlag von der Zusammensetzung $2(Hg_2N)_2C_4H_4O_6 \cdot C_4H_4(NH_4)_2O_6 \cdot H_2O$.

Sertorius.

Neue Untersuchungen über das Molekulargewicht der Gadoliniterde,
VON A. E. NORDENSKIÖLD. (*Journ. pr. Chem.* 47, 1—27.)

Durch eine große Anzahl neuer Bestimmungen bestätigt Verfasser seine frühere Behauptung, daß das Molekulargewicht der Gadoliniterden verschiedener Herkunft innerhalb nur enger Grenzen schwanke. Auffallenderweise findet Verfasser für die durch Kaliumsulfat mit den Ceritoxiden ausgefüllte Gadoliniterde stets ungefähr dasselbe Atomgewicht, wie für die in Kaliumsulfat aufgelöste Erde.

Hofmann.

Studie über die Chromfluoride, VON C. POULENC. (*Compt. rend.* 116, 253—256.)

Wasserfreies Chromfluorür CrF_3 wurde dargestellt durch Einwirkung von gasförmiger Flußsäure auf Chrommetall bei Rotglut oder auf Chromchlorür bei gewöhnlicher Temperatur als grüne krystallinische Masse, welche in Wasser wenig löslich ist; sie verflüchtigt sich bei 1300° nicht. Spez. Gew. 4.11. — Chromfluorid Cr_2F_6 entsteht bei der Einwirkung von gasförmiger Flußsäure auf Chromfluorür, wasserfreies Chromchlorid oder gefälltes Chromoxyd. Steigert man die Temperatur bei der Einwirkung der Flußsäure auf Chromchlorid auf 1200° , so erhält man das Fluorid zum Teil in feinen Nadeln sublimiert, zum Teil in grünen, das Licht stark brechenden Prismen. Die Verbindung ist in Wasser und Alkohol unlöslich. Spez. Gew. 3.78. — Wasserhaltiges Chromfluorid $\text{Cr}_2\text{F}_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ erhält man als krystallinisches Pulver oder in hellgrünen kleinen Prismen, wenn man die wässrige Lösung von Chromfluorid in Alkohol gießt. Das Doppelsalz $\text{Cr}_2\text{F}_6 \cdot 6\text{KFl}$, welches CHRISTENSEN zuerst dargestellt hat, bildet sich in sehr schönen Krystallen, wenn saures Fluorkalium auf Chromchlorid einwirkt.

Rich. Jos. Meyer.

Über die Absorptionsspektren einiger Chromverbindungen, VON W. LAPRAIK.
(*Journ. pr. Chem.* 47, 305—339.)

Die allgemeinen Resultate sind etwa folgende: Die Absorptionsspektren der Salze von der Formel $\text{M}'_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ sind untereinander, gleich sowohl im festen als im gelösten Zustande. Die Absorptionsbänder des festen Körpers sind dem gelösten gegenüber nach dem weniger brechbaren Ende des Spektrums zu verschoben. Das Absorptionsspektrum des Chromoxalates ist verschieden von dem der Doppelsalze. Eine Lösung des Chromoxalates mit einem kleinen Überschuss von Oxalsäure gab dasselbe Absorptionsspektrum wie $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$, während mit einem großen Überschuss von Oxalsäure ein Absorptionsspektrum erhalten wird, wie es den Salzen $\text{M}'_2\text{Co}_2\text{O}_4$ zukommt. Ferner geben die Salze, welche die Gruppe Cr_2ONH_2 enthalten, sämtlich bei 674 ein Band. Über die Spektren der Lösungen des Chromhydroxyds in fetten Säuren, sowie andere Details vergl. das Original.

Hofmann.

Über die Darstellung von Bromwasserstoff, VON E. LÉGER. (*Journ. Pharm. Chim.* 27, 188—190.)

Vergl. diese Zeitschr., 3, 388.

F. W. Schmidt.

Einwirkung von Wasserdampf auf Eisenchlorid, VON G. ROUSSEAU. (*Compt. rend.* 116, 188—190.)

Wie Verfasser früher gezeigt hat, entstehen durch Erhitzen konzentrierter Eisenchloridlösungen im zugeschmolzenen Rohre verschiedene Oxychloride: Bei $150\text{--}220^\circ$ $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; bei $220\text{--}300^\circ$ $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{Cl}_6$; über 300° $3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{Cl}_6$; dieselben Verbindungen bilden sich bei den gleichen Temperaturen, wenn man Wasserdampf auf Eisenchloriddämpfe einwirken läßt; je größer aber

der Überschufs der letzteren in dem Dampfgemisch ist, und je höher die Temperatur gesteigert wird, desto weniger Oxychlorid bildet sich, so dafs bei dunkler Rotglut überhaupt keine Einwirkung mehr stattfindet. Ist dagegen der Wasserdampf im Überschufs, so bilden sich hexagonale Blättchen von Eisenglanz. Ob für die Nichtbildung der Oxychloride bei hoher Temperatur die Umkehrbarkeit der Reaktion zwischen Eisenchlorid und Wasser oder die störende Wirkung der frei werdenden Salzsäure maßgebend ist, läfst sich nicht entscheiden. (Vergl. *Compt. rend.* 110, 1032; 113, 542.) *Rich. Jos. Meyer.*

Über zwei Verbindungen von Kupfercyanid mit Alkalicyaniden, von E. FLEURENT. (*Compt. rend.* 116, 190—191.)

Durch Einwirkung von Cyankalium auf ammoniakalisches Kupferchlorür hatte Verfasser früher zwei Verbindungen erhalten: 1. $2\text{Cu}_2\text{Cy}_2 \cdot \text{CyNH}_4 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und 2. $2\text{CuCy}_2 \cdot \text{Cu}_2\text{Cy}_2 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. (*Compt. rend.* 114, 1060.) Aus der nach vollständiger Abscheidung der beiden Doppelsalze entfärbten Mutterlauge krystallisiert zuerst ein Salz der Zusammensetzung $\text{Cu}_2\text{Cy}_2 \cdot 2\text{Cy}(\text{NH}_4) \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in Blättchen, welche in kaltem Wasser unlöslich sind und durch kochendes Wasser unter Ammoniakabgabe zersetzt werden. Die ammoniakalische Lösung färbt sich schnell blau. Bei weiterem freiwilligen Verdunsten erscheinen prismatische Krystalle von Kupfercyanid-Cyankalium $\text{Cu}_2\text{Cy}_2 \cdot 2\text{KCN}$. *Rich. Jos. Meyer.*

Über die Doppelhalogenverbindungen des Goldes, von G. KRÜSS und F. W. SCHMIDT (*Journ. pr. Chem.* 47, 301—302.)

E. PETERSEN hat (*Journ. pr. Chem.* 46, 328) Versuche veröffentlicht, welche die Behauptung J. THOMSENS, dafs bei der direkten Einwirkung von Cl und Br auf Gold als höchste Chlorierungs-, bzw. Bromierungsstufe die Verbindung Au_2Cl_4 , bzw. Au_2Br_4 erhalten werde, stützen sollen. Dagegen finden die Verfasser in Übereinstimmung mit ihren früheren diesbezüglichen Resultaten, dafs die Aufnahme von Chlor durch Gold nicht bei zwei Atomen Chlor stehen bleibt, dafs ferner das Endprodukt der Einwirkung von Brom auf Gold AuBr_3 ist.

Vergl. diese Zeitschr. 3, 421—427. *Hofmann.*

Analytische und angewandte Chemie.

Bestimmung der Alkalien in Silikaten, von ALBERT H. LOW. (*Journ. Anal. and Appl. Chem.* 6, 666—667.)

Man schließt das Silikat mit Fluß- und Schwefelsäure auf, raucht letztere ab, füllt mit Ammoniak, filtriert, säuert das Filtrat stark mit Salzsäure an, fügt Chlorbaryum hinzu, kocht, filtriert, verdampft das Filtrat zur Trockene und glüht schwach zur Vertreibung der Ammonsalze. Den Rückstand behandelt man mit etwas Ammoniak und Ammonkarbonat, filtriert und dampft das Filtrat in einer gewogenen Platinschale ein und glüht mäfsig. Man erhält so die gemengten Alkalichloride, die man in der gewöhnlichen Weise trennt. Verfasser hält seine Methode für ebenso genau und weniger zeitraubend, als die von LAWRENCE SMITH.

Moraht.

Trennung von Kalk und Magnesia von Zink als Phosphate, von GEORGE C. STONE. (*Journ. Anal. and Appl. Chem.* 6, 516—518.)

Neue Trennungsmethode des Zinks von CaO und MgO , die darauf beruht, dafs Zinkphosphat in salmiakhaltigem Ammoniak löslich, die Phosphate des

Magnesiums und Calciums darin unlöslich sind. Die Beleganalysen sind recht befriedigend.

Moraht.

Methode zum Nachweis von Chlor, Brom und Jod in der gleichen Mischung, von LYMAN F. KEBLER. (*Journ. Anal. and Appl. Chem.* 6, 569—572.)

Durch wenige Tropfen Salpetersäure (spez. Gew. 1.42) wird zunächst freies Jod ausgeschieden, das durch CS_2 nachgewiesen und durch Erhitzen entfernt wird; einige weitere Tropfen bewirken dasselbe für Brom. Ist beides nachgewiesen und durch Wärme entfernt, so läßt sich Chlor mit Silbernitrat nachweisen.

Moraht.

Notiz über den Nachweis von Brom, Chlor und Jod in der gleichen Lösung, von F. P. DUNNINGTON. (*Journ. Anal. and Appl. Chem.* 6, 611.)

Gegenüber der KEBLERSchen Methode weist Verfasser auf seine frühere Angabe hin (VENABLES *qualitative Analysis* 1892, p. 46): Fällung der drei Säuren aus salpetersaurer Lösung mit Silbernitrat, Reduktion des filtrierten Niederschlages mit Zink und Schwefelsäure und Prüfung der entstandenen Zinksalze nach der HARTSchen Methode.

Moraht.

Notiz zum Nachweis von Chlor, Brom und Jod in dem gleichen Gemenge, von JOSEPH TORREY. (*Journ. Anal. and Appl. Chem.* 6, 667—669.)

Verfasser empfiehlt als sicherste Reaktion: Austreiben des Jods durch Kochen mit Ferrisulfat und Nachweis mit Stärkepapiert, danach Verjagen des Broms durch Kochen mit etwas Kaliumpermanganat und Nachweis mit Jodstärkepapiert, endlich Nachweis des Chlors mit Silbernitrat.

Moraht.

Beitrag zur Bestimmung des Stickstoffes in Kali-Natron-Salpeter und in Salpetersäure, von J. STOKLASA. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1893] 161—163.)

Es werden vergleichende Bestimmungen nach SCHLÖSING-GRANDEAU, LUNGE, STUTZER und DEVARDA ausgeführt. Alle diese Methoden ergeben genaue Resultate und sind empfehlenswert, während die indirekte Methode (Stickstoff aus der Differenz berechnet) nicht anwendbar ist.

Rosenheim.

Ein wirksamer Kondensator für flüchtige Flüssigkeiten und für Wasseranalysen, von W. A. NOYES. (*Journ. Anal. and Appl. Chem.* 6, 511—512.)

Vgl. Figur im Original.

Moraht.

Elektrischer Tiegel mit regulierendem Magneten zum Gebrauch im Laboratorium, von E. DUCRETET und L. LEJEUNE. (*Compt. rend.* 116, 639—640.)

Rich. Jos. Meyer.

Über einen elektrischen Ofen, von SALADIN. (*Bull. soc. chim.* 9, [1893], 133—136.)

Modifikation der SCHÜTZENBERGERSchen Methode zur Bestimmung gelösten Sauerstoffes, von AUGUSTUS H. GILL. (*Journ. Anal. and Appl. Chem.* 6, 601—605.)

Beschreibung eines neuen, für den beabsichtigten Zweck sehr tauglichen Apparates, dessen Einzelheiten in der Figur des Originals zu ersehen sind.

Moraht.

Über die Schwierigkeit, mit der Wasser seinen gelösten Sauerstoff abgiebt, von AUGUSTUS H. GILL. (*Journ. Anal. and Appl. Chem.* 6, 606—609.)

Wasser läßt sich 24, bisweilen 48 Stunden lang um 10° über seinen Sättigungspunkt erhitzen, ohne den überschüssig gelösten Sauerstoff völlig zu verlieren. Es ist unmöglich, zwei einander folgende Wasserproben mit genau dem

gleichen Sauerstoffgehalt demselben Hahn zu entnehmen; dies beruht auf Druckänderungen im Röhrensystem. *Moraht.*

Methoden der Bodenanalyse, von DAVID O'BRIEN. (*Journ. Anal. and Appl. Chem.* 6, 541—548.)

Praktische Winke zur Benutzung der Methode von PETER und HILGARD für Bodenanalysen. *Moraht.*

Über die Rolle des Sauerstoffes im schmiedbaren Eisen, von M. P. GLADKY. (*Stahl u. Eisen* 13, 245—247.)

Verfasser nimmt an, daß die metallischen Beimengungen mit dem Eisen eine Legierung eingehen, die sich in der Grundmasse auflöst und somit ganz anderen Einfluß auf die Eigenschaften des Eisens ausübt, als die Metalloide. Ein Sauerstoffgehalt des Eisens ruft, wie aus zahlreichen tabellarisch zusammengestellten Analysen nachgewiesen wird, ähnliche Erscheinungen hervor, wie ein Schwefelgehalt, und macht das Metall rotbrüchig.

Vergl. *Mon. scient.* [1892] 755.

Rosenheim.

Über den Sauerstoffgehalt des schmiedbaren Eisens, von A. LEDEBUR. (*Stahl u. Eisen* 13, 293—296.)

Verfasser wendet sich gegen einige Angaben in der Arbeit von GLADKY (vergl. voriges Referat) und legt seine eigenen Anschauungen über die Wirkung des Sauerstoffgehaltes im Eisen dar.

Rosenheim.

Über die Bestimmung von Eisenoxyd und Thonerde in Mineralphosphaten, von G. SMETHAM. (*Journ. chem. soc.* 12 [1893] 112—116.)

Kritische Prüfung der Methode von GLASER und zweier Acetatmethoden zur Bestimmung von Eisen und Thonerde neben großen Mengen von Calciumphosphat.

Rosenheim.

Ein neuer Prozeß der Manganindustrie in der Technik, von WM. H. GREENE und WM. H. WAHL. (*Journ. Frankl. Inst.* 135, 218—223.)

Während sich durch Reduktion von Manganoxyd mit Kohle die Verbindung Mn_3C bildet, werden die Oxyde durch Erhitzen in reduzierenden Gasen auf nahezu Rotglut zu graugrünem Monoxyd. Durch Schmelzen des letzteren unter Kalk und Flußspat in Magnesittiegeln mit granuliertem Aluminium erhält man metallisches Mangan von 97% Gehalt. Die Ausbeute ist bisweilen 93%, im Durchschnitt 87% der Theorie.

Moraht.

Mineralogie und Krystallographie.

Untersuchung des Meteoriten von Cañon Diablo, von H. MOISSAN. (*Compt. rend.* 116, 288—290.)

Der im Meteoriten von Cañon Diablo eingeschlossene Kohlenstoff bestand nach der Extraktion des Eisens mit Salzsäure aus einem Gemisch einer sehr leichten Kohle mit einer solchen von streifenförmigem Aussehen und kastanienbrauner Farbe und einer dichteren Kohlenart, welche mit Eisen- und Nickelphosphid gemischt war. Nach der Behandlung mit kochender Schwefelsäure und Flußsäure blieb ein Rückstand von hohem spezifischen Gewicht, welcher nach mehrfachem Ausziehen mit Kaliumchlorat zwei gelbliche Krystallfragmente hinterließ, die vollkommen der „boort“ genannten, unregelmäßig krystallisierenden und darum schwer schleifbaren Diamantvarietät glichen. Der größere Diamant

hatte eine Ausdehnung von 0.7 : 0.3 mm und war durchsichtig. In einer anderen Probe desselben Meteoriten wurden neben einer krystallinischen, aus Dendriten gebildeten Masse auch einige Fragmente von schwarzen Diamanten angetroffen. Bemerkenswert ist die ziemlich heterogene Zusammensetzung verschiedener analysierter Proben, welche demselben Bruchstück des Meteoriten entnommen worden waren. Die Untersuchung beweist, daß der durchsichtige Diamant auch auf anderen Planeten heimisch ist. *Rich. Jos. Meyer.*

Über das Meteoreisen von Cañon Diablo, von C. FRIEDEL. (*Compt. rend.* 116, 290—291.)

Verfasser hat ebenso wie MOISSAN im Meteoreisen von Cañon Diablo neben der schwarzen Varietät des Diamanten einige durchsichtige Kryställchen — allerdings von kleineren Dimensionen, als die von dem genannten Forscher aufgefundenen — entdeckt. Außerdem fand sich eine kleine Menge Phosphor und glänzende, silberweiße Blätter eines Eisensubsulfids der wahrscheinlichen Zusammensetzung Fe_5S_8 , von welcher die Masse durchsetzt war. In der Nachbarschaft des Kohlenstoffgemisches, in welchem auch Graphit konstatiert wurde, befanden sich Knoten von Troilit. Die von MOISSAN hervorgehobene Heterogenität der Zusammensetzung des Meteoriten wird bestätigt. *Rich. Jos. Meyer.*

Strukturlinien in dem Meteoriten von Winnebago und einigen anderen Meteoriten, von H. A. NEWTON. (*Compt. rend.* 116, 337.)

Über die Erzeugung von elektrischen Figuren auf der Oberfläche krystallisierter Körper, von P. JANNEZAZ. (*Compt. rend.* 116, 317—319.)

Rich. Jos. Meyer.

Über die mineralogische und chemische Zusammensetzung des Niederländischen Dünensandes, von J. W. RETGERS. (*Rec. trav. chim.* 11, 169—258.)

Aus seinen Analysen berechnet RETGERS die Zusammensetzung des Dünensandes, wie folgt:

a) Substanzen, welche in verdünnter Salzsäure löslich sind (Karbonate):	3.13 %	$\left\{ \begin{array}{l} 2.85\% \text{ CaCO}_3 \\ 0.05\% \text{ MgCO}_3 \\ 0.23\% \text{ FeCO}_3 \end{array} \right.$
b) Substanzen, welche in verdünnter Salzsäure unlöslich sind (Quarz, Silikate u. s. w.):	96.87 %	$\left\{ \begin{array}{l} 92.23\% \text{ SiO}_2 \\ 1.85\% \text{ Al}_2\text{O}_3 \\ 1.65\% \text{ FeO} \\ 0.66\% \text{ CaO} \\ 0.28\% \text{ MgO} \\ 0.12\% \text{ K}_2\text{O} \\ 0.04\% \text{ TiO}_2 \\ 0.03\% \text{ ZrO}_2 \\ 0.0066\% \text{ P}_2\text{O}_5 \end{array} \right.$

Außerdem enthält der Sand noch Spuren von Borsäure und Fluor. — Noch möge bemerkt sein, daß RETGERS eine mechanische Trennung der Bestandteile des Sandes vornahm, indem er dazu Flüssigkeiten von hohem spezifischen Gewicht benutzte. Als solche verwendete er das geschmolzene Salz $\text{AgNO}_3 \cdot \text{TlNO}_3$, vom Schmelzpunkt 70 bis 75°, dessen schmelzende Masse das spezifische Gewicht 5.0 besitzt. Indem er durch Hinzufügen einiger Tropfen Wasser sich eine „durchwässerte Schmelze“ dieses Salzes verschaffte, konnte das spezifische Gewicht der

Flüssigkeit beliebig verändert werden, so daß mit dem einen Salz alle nötigen Lösungen von höherem spezifischen Gewicht leicht zu erhalten sind.

F. W. Schmidt.

Sundtit, ein neues Mineral von Oruro in Bolivia, von W. C. BRÖGGER, (*Zeitschr. Kryst.* 21, 193—199.)

In den Silbergruben des obigen Ortes findet sich dieses rhombisch holoëdrisch krystallisierende Mineral von der Zusammensetzung: $(\text{Ag}_2, \text{Cu}_2, \text{Fe}) \text{S Sb}_2\text{S}_3$.

Hofmann.

Melanostibian, ein neues Mineral von der Manganerzgrube Sjögrufvan, Kirchspiel Grythyttan, Gouvernement Örebro, Schweden, von L. J. IGELSTRÖM. (*Zeitschr. Kryst.* 21, 246—248.)

Dieses Mineral hat die Zusammensetzung $6(\text{Mn}, \text{Fe}) \text{O} + \text{Sb}_2\text{O}_3$.

Hofmann.

Über die Cirkularpolarisation des Lichtes in den Krystallen des wasserfreien Kaliumlithiumsulfats, von G. WULFF. (*Zeitschr. Kryst.* 21, 255—256.)

Hofmann.

Beiträge zur Kenntnis der Mischkrystalle von Salmiak und Eisenchlorid, von J. L. C. SCHRÖDER VAN DER KOLK. (*Zeitschr. physik. Chem.* 11, 167—173.)

Verfasser hält es für wahrscheinlich, daß NH_4Cl und $\text{Fe}_3\text{Cl}_8 \cdot 8(?)\text{H}_2\text{O}$ eine isomorphe Mischung eingehen.

Hofmann.

Bücherschau.

Tafeln zur qualitativen chemischen Analyse, von Dr. W. HAMPE, Professor der Chemie an der königlichen Bergakademie zu Clausthal. Dritte verbesserte und vermehrte Auflage. Verlag der Grosseschen Buchhandlung. Clausthal. 1893.

Die HAMPESchen Tafeln zur qualitativen Analyse liegen in der dritten Auflage vor und bieten auch in der jetzigen Form ohne Zweifel einen zuverlässigen Führer bei qualitativer Analyse. Was die Auswahl der in jenen Tafeln berücksichtigten Basen und Säuren anbetrifft, so glaubt Referent, daß eine geringe Einschränkung des Stoffes — beispielsweise könnten auf Tafel II einige der organischen Säuren fortfallen — der Handlichkeit der Tafeln zu gute kommen würde. Für eingehende Untersuchungen bedient man sich ja doch ausführlicherer analytischer Lehrbücher. Referent glaubt, auf diesen Punkt hinweisen zu dürfen, weil die einzelnen Tafeln jenes Büchleins nach Entfaltung der ganzen Blätter einen außerordentlich großen Flächenraum einnehmen, was der Benutzung jenes Werkes auf den in vielen Laboratorien nicht umfangreichen Praktikantenplätzen nicht förderlich erscheint. Etwas kompendiöser hätten sich jedoch auch die vorliegenden Tafeln in einem Büchlein zusammenfassen lassen können, wenn man — bei aufgeschlagenem Buche — die linke Blattfläche des Buches nicht unbenutzt gelassen und die Tafeln nicht stets mit dem linken Rand, sondern um Buchesbreite rechts vom linken Tafelrand zusammengeheftet hätte.

Krüß.

Das Kupfer vom Standpunkte der gerichtlichen Chemie, von Dr. A. TSCHIRCH, o.ö. Professor der Pharmakognosie, Pharmazie und gerichtlichen Chemie an der Universität Bern. Stuttgart, Verlag von Ferdinand Enke. 1893. Preis Mk. 4.

Das vorliegende kleine Werk bietet einen vorzüglichen Überblick über das so weitverbreitete Vorkommen des Kupfers in der Natur, im besonderen in Nahrungs- und Genußmitteln. Bei der seit einiger Zeit vorkommenden „Kupferung“ von Genußmitteln sind derartige kritische und experimentelle Studien, wie die vorliegenden, von besonderem Interesse. Krü/s.

Berichtigung.

Setze in *dieser Zeitschr.* 3, 441, 4. Zeile von unten, anstatt: *Proc. Amer. Acad.* 16, 258 — „*Amer. Acad. Proc.* 28, 1“; ferner in 3, 448, Zeile 32, anstatt 0.01 mg — „0.005 mg“ und in 3, 449, Zeile 1, anstatt 0.02 mg — „0.005 mg“. Lies in *dieser Zeitschr.* 3, 460, Anmerkung erste Zeile, anstatt veranlafste“ — „erinnert an“ und auf pag. 468, Band 3, Tabelle, Spalte X, Zeile 7, anstatt 4.38625 die Zahl „4.38635“.

Annähernde Bestimmung des Äquivalentes seltener Erden durch Titration.

Von

GERHARD KRÜSS und ANTON LOOSE.

Bei Untersuchungen über die Erden der Ytter- und Cer-Gruppe wurden die Äquivalentbestimmungen in den letzten Jahren im hiesigen Laboratorium stets durch Überführung von Erde in Sulfat auf gewichtsanalytischem Wege ausgeführt.¹ Da jene Arbeiten die Durchführung von vielen Hunderten derartiger Analysen notwendig machten, so empfand man das Zeitraubende jener gewichtsanalytischen Operationen.

Es wurden deshalb verschiedenste Versuche angestellt, um das Äquivalent von Erden in schneller und bequemer Weise auf maßanalytischem Wege zu bestimmen.

Am günstigsten bewährte sich eine „Fällungsmethode“, und zwar bedienten wir uns einer $\frac{1}{10}$ Normal-Oxalsäure als Fällungsmittel, da die Ytter- und Cerit-Erden neutrale, in Wasser und in verdünnten Säuren schwerlösliche Oxalate liefern sollen.

Zur Ausführung der ersten Versuche wurde eine Yttererde (R^{III} nach gewichtsanalytischer Bestimmung = 95.8), welche zuvor frisch gereinigt und schliesslich aus Oxalat durch Verglühen gewonnen war, in Salzsäure gelöst und die nach Abdampfen der überschüssigen Salzsäure nur mehr sehr schwach saure Lösung zum Liter verdünnt. Die Gehaltsbestimmung einer herausgenommenen Probe durch Fällung mit Ammoniak ergab für 10 ccm: 0.09 075 g Erde.

$$1 \text{ ccm Erdlösung} = 0.009 075 \text{ g } R_2O_3.$$

Mit dieser Lösung wurden Versuche in der Art angestellt, dass man je 20 ccm der Erdlösung in ein Becherglas gab und die Oxalsäure vorsichtig zufließen liess, bis nach dem durch Erwärmen auf dem Wasserbade bewirkten Absitzen des Niederschlages keine neue

¹ Vergl. die Arbeiten von G. KRÜSS und K. HOFFMANN und G. KRÜSS in dieser Zeitschr. 3, 44—59, 3, 60—62, 3, 89—91, 3, 92—107, 3, 108—114, 3, 353—369, 3, 407—414, 4, 27—43.

Fällung mehr zu beobachten war — ein Verfahren, welches vollkommen analog dem bei der GAY-LUSSACSchen Silberbestimmung gebräuchlichen ist.

Die Resultate waren folgende:

Auf 20 ccm der Erdlösung, enthaltend 0.1815 g Erde, waren erforderlich:

43 ccm $\frac{1}{10}$ Oxalsäure	44 ccm $\frac{1}{10}$ Oxalsäure
41.7 "	42.7 "
45 "	45.5 "
44.3 "	41.6 "
43 "	44 "

Eine genaue Übereinstimmung konnte auf diesem Wege auch bei sorgfältigster Beobachtung also nicht erzielt werden.

Es wurde deshalb zu einem fast bequemeren Wege gegriffen, indem wir sogleich überschüssige Oxalsäure zur Erdlösung hinzufügten, die Oxalate abfiltrierten und die überschüssige Oxalsäure im Filtrate durch Titration mit Kaliumpermanganat bestimmten.

Um sicher zu sein, daß nicht gelöstes Oxalat ein Plus an Oxalsäure im Filtrate bei der Titration mit Permanganat veranlassen würde, verglühten wir die Oxalate nach dem Filtrieren und Waschen in einer Reihe von Fällen und brachten die Erden zur Wägung. Es zeigte sich, abgesehen von unvermeidlichen, geringen Verlusten, nie eine wesentliche Abnahme im Gewicht der eingewogenen Erde, weshalb wesentliche Beeinflussung der Titration durch Löslichkeit von Erdoxalat nicht anzunehmen ist.

Derartige Titrierversuche mit Oxalsäure und Permanganat zeigten nun, daß von der oben beschriebenen Yttererdelösung

20 ccm	10 ccm
44.6 ccm $\frac{1}{10}$ Oxalsäure	22.2 ccm $\frac{1}{10}$ Oxalsäure
44.8 "	22.3 "
44.7 "	22.3 "
44.6 "	22.3 "
44.8 "	22.4 "
44.7 "	im Mittel also 22.3 ccm
44.6 "	
im Mittel also 44.7 ccm	

zur Fällung erforderten.

Aus den Ergebnissen beider Versuchsreihen folgt, daß 44.65 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Oxalsäure, oder 0.2009 g, sich mit 0.1815 g Erde banden, wonach sich unter Annahme der Formel $\text{Yt}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ ein $\text{Yt}^{\text{III}} = 97.8$ ergibt. Die Bestimmung des Atomgewichtes für R^{III} an dem vor-

liegenden Materiale hatte durch Wägung der Erde und des daraus dargestellten Sulfates zu dem Werte $Yt^{III} = 95.8$ geführt.

Nachdem nun in diesem Falle also eine annähernde Übereinstimmung erzielt war, erschien es nötig, die Tauglichkeit der titrimetrischen Bestimmungsmethode auch an anderen Materialien zu erproben. In der folgenden Tabelle ist eine Anzahl von Versuchen aufgeführt, die mit verschiedenartig zusammengesetzten Erdenmaterialien vorgenommen wurden.

Verwendetes Material	Erde in Gramm	Oxalsäure in Gramm	Gefundenes R^{III} durch Analyse	
			des Oxalates (Titration)	des Sulfates (Gewichts- analyse)
Didym, sehr rein.....	0.1976	0.1504	153.3	145.3
"	0.1112	0.0846	153.4	145.3
"	0.1742	0.13365	151.8	145
"	0.1591	0.126	146.4	138.3
Yttrium.....	0.0384	0.0342	127.5	119.5
"	0.4084	0.4666	94.2	92
"	0.1075	0.09675	126.0	118.4
"	0.3662	0.3852	104.1	97.1
"	0.2956	0.2972	110.2	102.5
Terbium	0.1747	0.1225	168.3	157.5
Holmium	0.1608	0.10818	176.4	165.5
"	0.3354	0.2367	167.1	158.5
Erbium	0.1380	0.09135	179.7	168.5
"	0.234	0.15705	177.0	163.4
" (ytterbiumhaltig)	0.0615	0.0393	187.2	166.7
Ytterbium	0.0504	0.0288	212.2	173
"	0.369	0.22275	199.5	169.3

Wir sehen, daß in dieser Zusammenstellung nur der für das relativ reinste Yttriummaterial gefundene Wert dem wirklichen, mittelst der Sulfatmethode gefundenen Atomgewichte desselben annähernd entspricht, während die übrigen Ergebnisse noch bedeutendere Abweichungen aufweisen. Dies ist um so auffallender, als die bisherigen Angaben über die Oxalate der seltenen Erden neutrale Salze verzeichnen.

Nach obigen Resultaten erscheinen die durch Titration erhaltenen Werte sämtlich zu hoch; es muß daher mehr Erde, als zur Bildung eines neutralen Oxalates erforderlich ist, mit der jeweiligen Menge Oxalsäure verbunden gewesen sein. Hiernach liegen zum Teil schwach basische Verbindungen vor.

Betrachten wir das in obiger Tabelle zuerst aufgeführte Didymmaterial, so beträgt das Äquivalent nach der titrimetrischen Bestimmung: $Di = 51.1$ (entsprechend $R^{III} = 153.3$), statt 48.4 oder $R^{III} = 145.3$; es zeigt sich in den Äquivalenten in diesem Falle also ein Unterschied von fast 3 Einheiten.

Multiplizieren wir den Wert 51 mit 16, so erhalten wir ein Produkt, das im ganzen ungefähr 17 Äquivalente repräsentiert, woraus folgern würde, daß sich unter diesen Versuchsbedingungen ein Oxalat, welches 17 Äquivalente des seltenen Erdmetalls und 16 Oxalsäure-Äquivalente enthält, bilden würde. Berechnet man unter Annahme der Bildung eines derartigen basischen Oxalates die Ergebnisse obiger Titrationen durch Multiplikation der gefundenen R^{III} -Werte mit $16/17$, so resultieren folgende Zahlen:

Verwendetes Material	Atomgewicht nach der Bestimmung als Sulfat auf gewichtsanalytischem Wege	Atomgewicht durch Berechnung nach den auf titri- metrischem Wege gefundenen Daten
Didym, sehr rein	145.3	144.3
„	145.3	144.4
„	145	142.8
„	138.3	137.8
Yttrium	119.5	120.0
„	92	88.7
„	118.4	118.5
„	97.1	98.0
„	102.5	103.7
Terbium	157.5	158.4
Holmium	165.5	166.0
„	158.5	157.2
Erbium	168.5	169.1
„	163.4	166.6
„ ytterbiumhaltig.	166.7	176.2
Ytterbium	173	199.7
„	169.3	187.8

Es ist deutlich zu erkennen, daß die Cer- und Yttererden im allgemeinen sich ungefähr dem oben aufgestellten Verhältnis fügen. Es ist das Verhältnis 17:16 annähernd gleich 1:1, weshalb die Auffassung der Oxalate jener seltenen Erden als neutrale Salze erklärlich ist. Auch ist darauf hinzuweisen, daß jene Oxalate von anderen Autoren früher zumeist in der Art analysiert wurden, daß man in einer gewissen Menge Substanz lediglich das Gewicht der

enthaltenen Erde, sowie des Krystallwassers ermittelte und keine Verbrennungen ausführte. Die Bestimmung des Krystallwassers ist aber sehr erschwert, weil nach sämtlichen Angaben die letzten Reste desselben erst entweichen, wenn bereits eine Zersetzung der Oxalsäure erfolgt. Auch durch diese analytische Schwierigkeit ist man bisher vielleicht in manchen Fällen zu nicht ganz richtigen Formeln für die Zusammensetzung der Oxalate gelangt.

Abweichungen von der Zusammensetzung eines $^{17/16}$ basischen Erdoxalates lassen nach obigen Bestimmungen vor allem die Oxalate des reineren Yttriummaterials ($R^{III} = 92$), sowie des Ytterbiums erkennen. Ist die Yttererde rein, so scheint sich die Zusammensetzung des Oxalates derjenigen eines neutralen Salzes zu nähern; andererseits scheint die Ytterbinerde ein noch basischeres Oxalat als die anderen Erden zu bilden, weshalb die durch Titration für Ytterbium gefundenen Werte beträchtlich zu hoch sind.

Nähere Untersuchungen über die Zusammensetzung der Oxalate der seltenen Erden sollen im hiesigen Laboratorium durchgeführt werden.

Wenn obige titrimetrische Bestimmung der Äquivalente von Ytter- u. s. w. Erden auch durchaus nicht Anspruch machen darf, die gewichtsanalytische Äquivalentbestimmung der Erden zu ersetzen, so gelangt man auf diesem Wege doch schnell zu annähernd genauen Resultaten, zumal wenn man die Bildung basischer Salze, wie oben geschehen, berücksichtigt.

Die Äquivalentbestimmungen werden beim Arbeiten mit seltenen Erden ja zumeist nur zur Orientierung über das Material vorgenommen. Handelt es sich beispielsweise darum, rasch zu erfahren, ob in einer Reihe von Fraktionen die Atomgewichte steigen, fallen oder konstant bleiben, so ist hierzu die vorliegende Titrationsmethode vorzugsweise geeignet, wovon die Verfasser sich durch eigene Proben überzeugten. Für genaue Bestimmungen wird man, nachdem man sich durch Titrationsen qualitativ über die Erden orientiert hat, auf die exaktere, gewichtsanalytische Methode zurückgreifen.

Schließlich sei noch erwähnt, daß es zur erfolgreichen Durchführung der Titrationsen nach obiger Methode zu empfehlen ist, die nicht zu stark saure Erdlösung mit einem möglichst geringen Überschufs von $^{1/10}$ Normaloxalsäure, welcher mit Kaliumpermanganat zurücktitriert wird, zu versetzen.

Chemisches Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.

(Bei der Redaktion eingegangen am 18. April 1893.)

Über einige neue Alkaliborate.

Von

ANTON REISCHLE.¹

In der Natur tritt, wie bei den Silikaten, so auch bei den Boraten, die Neigung zur Bildung größerer Molekularkomplexe hervor; erinnert sei an die Zusammensetzung des Hydroboracits, an diejenige des Bornatrocalcits, sowie des Franklandits. Gerade diese Fähigkeit der Borsäure, komplizierte Verbindungen zu bilden, erschwert das Studium der Borate, und so ist es nicht leicht, einen klaren Blick über die verschiedenen Klassen von Boraten zu gewinnen. Verfasser kam deshalb gerne der Aufforderung von Herrn Prof. Dr. G. KRÜSS nach, einige Studien in dieser Richtung zu unternehmen.

LE CHATELLIER² vermutet, daß sehr viele der beschriebenen Borate entweder Mischungen sind, oder daß bei den Analysen begangene Irrtümer zur Aufstellung von zum Teil komplizierten Formeln geführt haben. Als Hauptirrtum bezeichnet LE CHATELLIER die Aufserachtlassung des Konstitutionswassers bei Aufstellung der Formeln für die untersuchten Borate; er behauptet, daß alle wasserhaltigen, sauren Borate Wasser enthalten, welches nicht bei 100° und manchmal auch nicht bei 150° weggeht. Letzteres Wasser dürfte nicht als Krystallwasser betrachtet, sondern müßte als Konstitutions-, oder basisches Wasser zur Aufstellung der Formel benutzt werden. Bei seinen Untersuchungen griff LE CHATELLIER auf die interessanten Arbeiten von EBELMEN³ zurück.

Dieser Forscher nahm in den Öfen der Porzellanfabrik von Sèvres Versuche über die Herstellung krystallisierter Mineralien vor. Hierbei schmolz EBELMEN Magnesia mit überschüssiger Borsäure zu einer glasigen Masse zusammen. Diese Masse wurde dann auf einem Platinbleche lange Zeit der Hitze eines Porzellanofens

¹ Auszug aus der Inaugural-Dissertation: *Untersuchungen über neue Alkaliborate und über die quantitative Bestimmung der Borsäure* von A. C. REISCHLE. München 1892.

² *Compt. rend.* 1034 (1891). — ³ *Ann. Chim. Phys.* 33, 34.

ausgesetzt. Die überschüssige Borsäure verflüchtigte sich, und bei langsamem Erkalten bildeten sich strahlige Krystalle von Perlmutterglanz, welche nach der Analyse der Formel $B_2O_3 \cdot 3MgO$ entsprechend zusammengesetzt waren. EBELMEN nannte diese Verbindung eine dreibasische und unternahm Versuche zur Herstellung von zweibasischen Boraten, welche jedoch nicht mehr vollendet wurden. Außerdem liegen Angaben über weit basischere Borate, wie beispielsweise über ein $B_2O_3 \cdot 3Al_2O_3$ von EBELMEN vor.

LE CHATELLIER untersuchte die Angaben EBELMENS, ging jedoch auf anderem Wege zur Herstellung krystallisierter Borate vor. — Er schmolz eine Mischung von 1 Teil Borsäure mit 2.5 Teilen Magnesia; hierbei bildeten sich zweierlei Körper von verschiedener Krystallform, welche durch Methyljodid voneinander getrennt wurden. Das eine Salz erwies sich auch nach LE CHATELLIER als ein dreibasisches Salz im EBELMENSchen Sinne, und so beginnt die LE CHATELLIERSche Einteilung der borsauen Salze mit der

ersten Klasse wasserfreier Borate von der Zusammensetzung $B_2O_3 \cdot 3R^{II}O$. Es gelang jedoch auch LE CHATELLIER nicht, von anderen Elementen, als vom Magnesium, ein derartiges Borat in wirklich reinem Zustande zu erhalten.

Als zweite Klasse bezeichnet LE CHATELLIER die Borate von der Zusammensetzung „ $B_2O_3 \cdot 2R^{II}O$ “. Bei Untersuchung des EBELMENSchen Materiales glaubte LE CHATELLIER anfangs, dieser Serie die Formel „ $B_2O_3 \cdot 1.5R^{II}O$ “ zuschreiben zu müssen. Eine genaue mikroskopische Untersuchung zeigte jedoch, daß die Krystallblättchen von einer sehr feinen, durchsichtigen Schicht glasiger Borsäure umgeben waren, trotzdem gerade diese Borate in außerordentlich schönen Lamellen krystallisiert erschienen. So konstatierte LE CHATELLIER, daß man beispielsweise EBELMENS Zinkborat mit sehr schwankendem Borsäuregehalt herstellen kann, ohne daß die Krystalle für das unbewaffnete Auge irgend welchen Unterschied aufweisen.

Nach Schmelzen einer Mischung von 3.5 Theilen Magnesia auf 1 Theil Borsäure gelang es LE CHATELLIER, das gebildete dreibasische Borat von dem zweibasischen zu trennen; letzteres besaß in der That die Zusammensetzung „ $B_2O_3 \cdot 2MgO$ “. — Hierher gehören die von MALLARD¹ erwähnten isomorphen Borate der Magnesiagruppe.

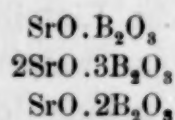
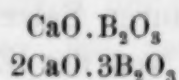
Als dritte Serie bezeichnet LE CHATELLIER Borate von der Zusammensetzung „ $B_2O_3 \cdot 1.5R^{II}O$ “; dargestellt wurde ein Zinkborat,

entsprechend dieser Formel. Dasselbe krystallisiert in schönen rhombischen Dodekaëdern und ist sehr leicht abzuscheiden, da es das einzige Borglas dieses Elementes ist, welches von Säuren nicht angegriffen wird.

Zur vierten Gruppe rechnet LE CHATELLIER die Borate von der Zusammensetzung „ $B_2O_3 \cdot R^{II}O$ “. — Schon DITTE¹ hatte ein Kalkborat dargestellt, dem diese Formel zukommt, und auch LE CHATELLIER gelang es, diese Verbindung ganz rein zu isolieren.

Schliesslich behauptet LE CHATELLIER, daß auf trockenem Wege keine reinen, wasserfreien Borate hergestellt werden können, welche mehr als ein Äquivalent Säure auf ein Äquivalent Base enthalten.

Hiergegen sprechen die Resultate eingehender Versuche von DITTE, welcher auf trockenem Wege die schön krystallisierenden Borate:



erhielt. Die Zusammensetzung dieser Salze bestätigt in der That nicht die Richtigkeit der LE CHATELLIERSchen Ansicht.

Während durch obiges versucht ist, einen Überblick über die Zusammensetzung der wasserfreien Borate zu gewinnen, haben DITTE und vor allem WURTZ² es unternommen, die wasserhaltigen Salze zu klassifizieren. Diese Autoren sind, wie auch LE CHATELLIER, der Ansicht, daß das über 105° fortgehende Wasser zur Konstitution des Moleküls gehört, und teilen hiernach die wasserhaltigen Borate in die 6 Klassen: Ortho-, Meta-, Tetra-, Penta-, Hexa- und Oktoborate ein.

Es liegen also verschiedene Versuche vor, die wasserfreien, wie die wasserhaltigen Borate in übersichtlicher Weise zusammenzufassen. Obige Klassifizierungen scheinen jedoch noch nicht allen Anforderungen zu entsprechen, wie zum Teil auch aus folgenden Versuchen hervorgeht.

Im allgemeinen läßt sich erwarten, daß die Salze einer schwachen Säure, wie diejenigen der Borsäure, mit den stärksten Basen verhältnismässig am besten definirbar sind. Es wurde deshalb ein eingehenderes Studium der Alkaliborate unternommen, um

¹ DITTE *Compt. rend.* 77, 788. — ² *Dict. de Chimie* 1, 366.

vor allem neben den Lithiumboraten die Verbindungen der elektropositivsten Elemente, des Rubidiums und des Cäsiums, mit der Borsäure genauer kennen zu lernen; hierüber lagen bis jetzt nur wenige und mangelhafte Mitteilungen vor.

Über Lithiumborate.

BLOXAM¹ teilte mit, daß beim Glühen von 1 Mol. Borsäure mit 3—5 Mol. kohlen saurem Lithium zumeist 2½ Mol. Kohlensäure entweichen. — Ferner haben GMELIN², ARFVERDSON³ und FILSINGER⁴ versucht, durch wässrige Borsäure oder auch auf trockenem Wege Lithiumkarbonat zu zersetzen. In einigen Fällen wurden Krystalle, in anderen Fällen ein durchsichtiger Gummi erhalten, welchem die einen Autoren die Zusammensetzung $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, FILSINGER dagegen die Formel $\text{Li}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ zuschreiben.

Man scheint nach den vorliegenden Versuchen leicht gummiartige Massen zu erhalten, und wohl wahrscheinlich dann, wenn man nicht Borsäure im Überschuß verwendet. Vielleicht beruht dieses auf Bildung von schlecht definierbaren basischen Salzen. Sicherlich ist mit einiger Berechtigung das Kapitel über die Verbindungen der Borsäure mit Lithiumoxyd im Handbuche von GMELIN-KRAUT als mangelhaft bekannt durch kleineren Druck bezeichnet.

1. Darstellung von wasserhaltigem, krystallisiertem Lithiumborat.

Wie GMELIN, ARFVERDSON und FILSINGER liefs ich zunächst Borsäure auf Lithiumkarbonat einwirken, gewann jedoch Borate, die stets beträchtliche Mengen von Karbonat enthielten. Es wurde deshalb versucht, Borsäure direkt auf Lithiumoxyd einwirken zu lassen, wobei zu berücksichtigen war, daß das Lithiumoxyd vollständig kohlen säurefrei sein mußte. Ein derartiges Präparat war nicht durch einfaches Glühen von Lithiumnitrat herzustellen; es wurde deshalb die Darstellung desselben durch starkes Schmelzen von Nitrat in einem mit durchbohrtem Deckel versehenen Kupfertiegel im Wasserstoffstrome vorgenommen.

Das auf diesem Wege erhaltene Lithiumoxyd war völlig rein und wurde sofort mit ausgekochtem Wasser in einer geschlossenen

¹ *Chem. Soc. Qu. J.* **12**, 177. — ² GMELIN-KRAUT, *Anorgan. Chemie.* **2**, 87.

³ ARFVERDSON, *ibidem* **2**, 344.

⁴ *Bull. soc. chim.* **26**, 135. FITTICA, *Jahresber.* (1876) 225.

Flasche zur Lösung gebracht; zugleich war eine Lösung umkrystallisierter Borsäure von bekanntem Gehalt bereitet. Es wurden nun unter Benutzung dieser Lösungen:

3 Mol. Lithiumoxyd mit 1 Mol. Borsäure,

2 " " " 1 " "

1 " " " 1 " "

zusammengebracht und im Vacuum-Exsiccator der Krystallisation überlassen.

Aus allen drei verschiedenen Mischungen wurde in allen Fällen ein und dasselbe schön krystallisierte Lithiumborat erhalten. Die im Folgenden angeführten Analysen wurden mit Salzen derartig verschiedener Herkunft ausgeführt. Zu diesem Zwecke wurden die schön ausgebildeten Krystalle mit kaltem Wasser etwas abgewaschen und vor der Bestimmung zwischen Fließpapier sorgfältig getrocknet.

Da das Lithium nicht exakt als Sulfat bestimmbar, infolgedessen die Verflüchtigung des Bor als Borammoniumfluorid¹ und darauf folgende Abtreibung mit Schwefelsäure nicht mit Erfolg durchführbar ist, so beschränkte man sich hier darauf, in möglichst sorgfältiger Weise die Wasser- und Lithiumbestimmungen durchzuführen und die Borsäuremenge aus der Differenz zu berechnen. Die Bestimmung des Wassergehaltes wurde in einem Verbrennungsrohre ausgeführt. Um zu vermeiden, daß allenfalls bei höherer Temperatur sich verflüchtigende Borsäure im vorgelegten Chlorcalciumrohre mit zur Wägung gelangt, wurde zwischen Substanz und Chlorcalciumrohr eine gröfsere Menge von glühendem, trockenem Atzkalk eingeschaltet und dann durch einen trockenen, kohlensäurefreien Luftstrom alles Wasser übergeführt.

Die Analysen ergaben folgende übereinstimmende Resultate:

Angewandte Salzmenge	Gefundenes Wasser	Prozentgehalt des Borates an H ₂ O
1.2460	0.9248	74.21
0.9365	0.6948	74.19
1.1172	0.8290	74.23
0.8641	0.6412	74.20

Im Mittel 74.21 % H₂O.

¹ Vergleiche: Über die Methoden zur quantitativen Bestimmung der Borsäure von A. C. REISCHLE, mitgeteilt von GERHARD KRÜSS, *diese Zeitschr.* 4, 115.

Da bei den Wasserbestimmungen das Salz sich im Porzellanschiffchen sehr stark aufbläht und nicht quantitativ in demselben zurückbleibt, so wurde die Bestimmung des Lithiumgehaltes stets in einer besonderen Portion als Phosphat in gewöhnlicher Weise vorgenommen:

Angewandte Gramme des Borates	Gefundene Gramme Li_3PO_4	Berechnete Gramme Li_2O	Prozentgehalt des Borates an Li_2O
0.7264	0.1443	0.0560	7.71
0.6860	0.1359	0.0527	7.68
0.8043	0.1622	0.0629	7.82
0.5988	0.1177	0.0457	7.63
0.8694	0.1573	0.0610	7.02

Im Mittel 7.57 % Li_2O .

Für die Borsäure berechnet sich hiernach ein Gehalt von 100 — (74.21 + 7.57) = 18.22 % und es verhalten sich:

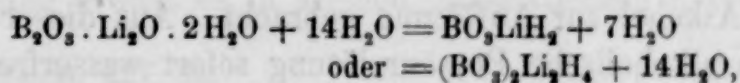
$$\text{Li}_2\text{O} : \text{B}_2\text{O}_3 : \text{H}_2\text{O} = \frac{7.57}{30} : \frac{18.22}{70} : \frac{74.21}{18} = 1 : 1.03 : 16.20.$$

Die Formel des krystallisierten Lithiumborates ist demnach $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$:

	Mol. Gewicht	Berechnete Prozente	Gefundene Prozente
Li_2O	30	7.73	7.57
B_2O_3	70	18.04	18.22
$16\text{H}_2\text{O}$	288	74.23	74.21

Bei Aufserachtlassung des Wassergehaltes wäre nach diesen Ergebnissen das untersuchte Salz als ein Metaborat $(\text{BO}_2)_2\text{Li}_2$, oder LiBO_2 , aufzufassen. Angeregt durch die oben erwähnten Arbeiten LE CHATELIERS wurde jedoch eine genauere Untersuchung des Wassergehaltes im vorliegenden Borate ausgeführt. Es zeigte sich, daß das Salz, bei 110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, nur $14\text{H}_2\text{O}$ verlor und erst bei einer 160° übersteigenden Temperatur die weiteren 2 Mol. Wasser abgab.

Dieses letztere Wasser ist daher in der That fester gebunden und darf vielleicht als basisches Wasser aufgefaßt werden. Hiernach würde das dargestellte Lithiumborat sich in die Klasse der Orthoborate (siehe oben) einreihen lassen mit der Formel:



Liefert doch auch die in wässriger Lösung verhältnismäßig schwache Phosphorsäure mit den Alkalien Phosphate, welche noch durch Metall ersetzbaren Wasserstoff enthalten.

Über die Krystallform dieses Lithiumborates verdanke ich der Güte des Herrn Dr. W. MUTHMANN, welcher die Messungen der Krystalle im mineralogischen Institute des Herrn Prof. Dr. P. GROTH ausführte, folgende Mitteilung:

„Krystallsystem hexagonal. Dünne Tafeln nach der Basis $o P$; außerdem treten auf das Prisma ∞P und klein und schlecht ausgebildet die Flächen der Pyramide erster Ordnung P . Die letzteren geben keine genügend guten Reflexe an Goniometer, so daß das Axenverhältnis nicht bestimmt werden konnte. Durch die Basis sieht man im Polarisationsinstrumente das einaxige Kreuz; schwache, positive Doppelbrechung.“

2. Darstellung von wasserfreiem Lithiumborat.

Die meisten der künstlich dargestellten Borate zeichnen sich durch außerordentlich großen Wassergehalt aus. Erhitzt man dieselben, so kann man zu wasserfreien Salzen, eventuell zu Metaboraten gelangen. Es sollte versucht werden, bei niedrigerer Temperatur wasserfreies Borat herzustellen, indem man möglichst unter Ausschluss von Wasser arbeitete. Hierzu bot die Löslichkeit der Lithiumverbindungen in Alkohol den geeigneten Weg dar. Auch war nicht ausgeschlossen, daß sich auf diesem Wege vielleicht wasserfreies Orthoborat darstellen ließe.

Zu diesem Zwecke wurde zunächst versucht, eine Lösung reiner, trockener Borsäure in absolutem Alkohol mit alkoholischer Chlorlithiumlösung zu fällen, jedoch ohne Erfolg, da, wie es scheint, die entstehende Salzsäure Lithiumborat in Lösung hält.

Deshalb trug man zu einem weiteren Versuche metallisches Lithium in absoluten Alkohol ein und versetzte die Lösung von Lithiumalkoholat mit alkoholischer Borsäure. In der That fiel sofort ein borsaures Lithium nieder.

Es wurden deshalb größere Mengen von Lithiummetall durch Elektrolyse von geschmolzenem Chlorlithium dargestellt, wobei es sich empfiehlt, sobald die Metallkugeln eine bestimmte Größe erreicht haben, möglichst schnell abzukühlen. Das Metall wurde vom umgebenden Chlorlithium mechanisch getrennt und möglichst schnell in absolutem Alkohol zur Auflösung gebracht. Aus dieser Lösung war dann durch alkoholische Borsäurelösung sofort wasserfreies Lithium-

borat als weißer, krystallinischer Niederschlag fällbar; derselbe wurde mit absolutem Alkohol bis zur Entfernung aller freien Borsäure gewaschen. Hierauf liefs man das Präparat, um mechanisch anhaftenden Alkohol zu entfernen, im Vacuum-Exsiccator über Schwefelsäure etwa eine Woche liegen, brachte es wiederholt zur Wägung, bis nach 20stündigem Liegen Gewichtskonstanz festgestellt war. Trotzdem das Borat nun vollständig trocken und äußerlich alkoholfrei war, liefsen sich qualitativ in demselben durch die Jodoformreaktion noch beträchtliche Mengen von Alkohol nachweisen, so dafs es sehr wahrscheinlich ist, dafs dieses aus alkoholischer Lithiumlösung erhaltene Borat Krystallalkohol enthält. Letzterer wurde zur Analyse des Borates durch vorsichtiges Erwärmen bis zur abermaligen Gewichtskonstanz vollständig entfernt und bei der Untersuchung des wasser- und alkoholfreien Lithiumborates gefunden:

Abgewogene Gramme Substanz	Gewogene Gramme Li_3PO_4	Gefundene Gramme Li_2O	Gefundene Procente Li_2O
0.4816	0.3722	0.1444	29.98
0.3924	0.3034	0.1177	29.99
0.5102	0.3940	0.1528	29.94
Mittel			= 29.97 % Li_2O
Differenz			= 70.03 % B_2O_3

wonach sich verhalten:

$$\text{Li}_2\text{O} : \text{B}_2\text{O}_3 = \frac{29.97}{30} : \frac{70.03}{70} = 0.999 : 1.000.$$

Es besitzt demnach das unter Ausschluss von Wasser dargestellte, bei niederer Temperatur aus alkoholischen Lösungen erhaltene Borat die Zusammensetzung $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, oder LiBO_2 , und ist ein Metaborat, das bisher noch nicht erhalten wurde.

Über Rubidiumborate.

Rubidiumborate sind, wie wohl vorauszusehen, beständiger, als entsprechende Lithiumverbindungen, da wir im Rb_2O eine stärkere Base vor uns haben. So wurde auch von REISIG¹ durch Auflösen von Rubidiumkarbonat in Borsäure ein krystallisiertes $\text{Rb}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ erhalten. Die Existenz dieses Salzes wurde durch den folgenden Versuch bestätigt. Man erhielt es in kleinen, prismatischen Krystallen beim

¹ Ann. Pharm. 127, 33.

Eindunsten von Rubidiumlauge mit überschüssiger, wässriger Borsäure. Da von REISIG nur eine Bestimmung dieses Borates vorliegt, so sei die Zusammensetzung des erhaltenen Präparates mitgeteilt:

	Mol.-Gewicht	Berechnete Procente	Gefundene Procente
Rb ₂ O	186	42.85	42.78
B ₂ O ₃	140	32.26	32.53
6H ₂ O	108	24.89	24.69

Das Rubidium ist sehr wohl als Sulfat bestimmbar, und so wurden die Borsäuremengen durch Abrauchen mit Fluorammonium und Schwefelsäure¹ bestimmt.

Ein wasserfreies Rubidiumborat erhielt ich durch Auflösen von Rubidiumoxyd, das nach spektralanalytischer Untersuchung rein war, in Alkohol und Versetzen dieser Lösung mit überschüssiger alkoholischer Borsäure. Es entsteht hierbei sofort ein feiner, krystallinischer Niederschlag, den man mit Alkohol gut auswusch, bis die Waschflüssigkeit keine Borsäure mehr enthielt. Das erhaltene Präparat wurde analog dem beschriebenen Lithiummetaborat vollständig von mechanisch anhaftendem Alkohol befreit, enthielt dann jedoch noch Krystallalkohol und wurde nach dessen Entfernung zur Rubidium- und Borsäurebestimmung verwendet:

Angewandte Gramme Rubidiumborat	Gefundene Gramme Rb ₂ SO ₄	Hieraus berechnet Gramme Rb ₂ O	Gehalt des Borates an Rb ₂ O in 100 Teilen
0.4716	0.3858	0.2682	56.87
0.5028	0.4101	0.2868	57.04
0.4236	0.3446	0.2410	56.95

Im Mittel 56.94 % Rb₂O.

Zur Kontrolle wurden auch zwei Rubidiumbestimmungen mittelst Platinchlorid ausgeführt; dieselben zeigten sehr gute Übereinstimmung mit obigen Analysen.

Gewogene Gramme	Gefundene Gramme	Berechnete Gramme	Prozentgehalt des
Borat	PtRb ₂ Cl ₆	Rb ₂ O	Salzes an Rb ₂ O
0.4312	0.7625	0.2458	57.00
0.4620	0.8161	0.2631	56.96

Als Mittel der nach beiden Methoden erhaltenen Werte ergibt sich die Zusammensetzung dieses Rubidiumborates:

	Gefundene Procente	Für Rb ₂ O . 2B ₂ O ₃ berechnete Procente
Rb ₂ O	56.96	57.06
B ₂ O ₃	43.04	42.94

¹ Vergl. diese Zeitschr. 4, 115.

Während aus wässriger Lösung $\text{Rb}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ erhalten wurde, kann man bei gewöhnlicher Temperatur aus alkoholischer Lösung also direkt das wasserfreie Rubidiumtetraborat $\text{Rb}_2\text{B}_4\text{O}_7$ gewinnen.

Über Cäsiumborate.

Cäsiumborate sind bisher noch nicht erhalten worden. Außer in der Kostbarkeit des Materiales mag der Grund hierfür vor allem auch darin liegen, daß die Verbindungen des Cäsiumoxyds mit der Borsäure, wie Verfasser beobachtete, im allgemeinen sehr löslich sind. So wurde beispielsweise Cäsiumlauge mit überschüssiger wässriger Borsäure im Vacuum über Phosphorpentoxyd außerordentlich weit eingedunstet; es konnten jedoch stets nur unansehnliche, leichtlösliche, krystallinische Ausscheidungen erhalten werden, welche Gemische von Cäsiumborat und freier Borsäure waren. Bei weiteren Versuchen wurde deshalb Cäsiumoxyd in absolutem Alkohol gelöst und diese Lösung, wie bei der Darstellung des $\text{Rb}_2\text{B}_4\text{O}_7$, mit alkoholischer Borsäure versetzt. Da Cäsiumborate auch in Alkohol nicht so unlöslich sind, wie die Lithium- und Rubidiumverbindungen, so wird nicht sofort ein Niederschlag erzeugt.¹ Jedoch konnte durch geringes Eindunsten der alkoholischen Lösung Cäsiumborat als feiner, weißer, krystallinischer Niederschlag erhalten werden. Immerhin gingen wegen der Löslichkeit des Cäsiumborates beim Auswaschen mit absolutem Alkohol nicht unbeträchtliche Mengen in das Filtrat. Das Präparat verhielt sich wie die aus alkoholischen Lösungen hergestellten Lithium- und Rubidiumborate und wurde nach der Fluorammoniummethode analysiert, indem das Cäsium als Sulfat zur Wägung gelangte.

Die Analysen des wasserfreien, borsauren Cäsiums ergaben hierbei:

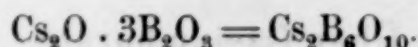
Angewandte Gramme Cäsiumborat	Gefundene Gramme Cs_2SO_4	Gefundene Gramme Cs_2O	Gefundene Prozente Cs_2O	Hieraus berechnete Prozente B_2O_3
0.4691	0.3448	0.2686	57.26	42.74
0.3872	0.2841	0.2212	57.13	42.87
0.5011	0.3682	0.2853	56.95	43.05
		Mittel	57.11	42.89

¹ Versuche über die eventuelle Verwertung der Löslichkeit des Cäsiumborates zur Trennung des Cäsium vom Rubidium werden in nächster Zeit im hiesigen Laboratorium angestellt. KRÜSS.

Hieraus ergibt sich:

$$\text{Cs}_2\text{O} : \text{B}_2\text{O}_3 = \frac{57.11}{282} : \frac{42.89}{70} = 1 : 3.$$

Die Zusammensetzung des Borates ist:



	Für $\text{Cs}_2\text{B}_6\text{O}_{10}$ berechnete Prozente	Gefundene Prozente
Cs_2O	57.32	57.11
B_2O_3	42.68	42.89

Versucht man, die oben erhaltenen Borate des Lithium, Rubidium Cäsium in die anfangs skizzierten Klassen von borsauen Salzen einzureihen, so ist das aus alkoholischer Lösung dargestellte wasserfreie LiBO_2 ein Metaborat, oder es reiht sich als $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ in die vierte Gruppe von LE CHATELLIER ein; hiernach schlosse sich diese Verbindung an das Kalkborat von DITTE und LE CHATELLIER in seiner Zusammensetzung an. Wenn auch das Lithiumborat bei niedriger Temperatur, das Kalksalz bei hoher Temperatur erhalten wurde, so ist beiden Verbindungen doch das gemeinsam, daß sie unter Ausschluss von Wasser entstanden. Es schließt sich ja im allgemeinen das Lithium an die Calciumgruppe an, wie wir es an dem Verhalten der Karbonate, Phosphate u. s. w. sehen, und so ist es auch wohl denkbar, daß das wasserfreie Lithiumborat analog dem Kalksalze zusammengesetzt ist.

Auch das wasserhaltige $\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_4 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ schließt sich, wenn man einen Teil des Wassers, wohl mit Recht (siehe oben), als Konstitutionswasser auffaßt, an das Orthoborat des Calciums $(\text{BO}_3)_2\text{CaH}_4$ an: es ist das Lithiumborat $\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_4 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ als ein $(\text{BO}_3)_2\text{Li}_2\text{H}_4 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ aufzufassen.

Bei näherer Untersuchung des wasserhaltigen Rubidiumborates $\text{Rb}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ gelang es nicht, festzustellen, ob ein Teil des Wassers fester gebunden ist oder nicht, so daß zur Zeit eine Einreihung in einer der sechs Klassen wasserhaltiger Salze unmöglich ist. Das aus alkoholischer Lösung erhaltene borsaure Rubidium schließt sich in seiner Zusammensetzung vollständig an den wasserfreien Borax an.

Auch zeigten Versuche, daß man wasserfreies $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ direkt erhält, wenn man Natriumalkoholat mit überschüssiger alkoholischer Borsäure versetzt. Sofort bildet sich hierbei ein sehr voluminöser Niederschlag, der jedoch sehr schwer mit Alkohol auswaschbar ist.

Dieses wurde in einem Falle durchgeführt, worauf die Analyse des Präparates auf wasserfreies Natriumtetraborat stimmende Daten ergab.

Was die Verbindungen des Cäsiums mit der Borsäure anbetrifft, so steht der Darstellung wasserhaltiger Salze die große Wasserlöslichkeit derselben entgegen. In alkoholischen Lösungen entsteht jedoch sofort ein Hexaborat $\text{Cs}_2\text{B}_6\text{O}_{10}$, eine Verbindung, die sich in keine der von LE CHATELLIER aufgestellten vier Klassen wasserfreier Borate einreihen läßt; jedoch ist zu bemerken, daß diese Klassen für Verbindungen aufgestellt wurden, die sich bei hoher Temperatur bilden.

Chemisches Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. April 1893.

Über die Bestimmung von Jod in Halogensalzen durch Einwirkung von Arsensäure.

Von

F. A. GOOCH und P. E. BROWNING.¹

Vor drei Jahren erwiesen wir² die Möglichkeit, Jod in Gemengen von Alkali-Chloriden, -Bromiden und -Jodiden mit Schnelligkeit und Genauigkeit zu bestimmen, indem wir uns das Verhalten von Arsensäure gegen die Halogensalze bei Gegenwart von Schwefelsäure von bestimmter Stärke zu nutze machten. Wir zeigten in Kürze, daß, wenn man Jodkaliummengen, die zwischen 0.005 und 0.5 g wechselten, in 100 ccm Wasser, das 2 g zweifach saures Kaliumarseniat und 20 ccm eines Gemenges von Schwefelsäure und Wasser zu gleichen Volumteilen enthielt, auflöste, die gesamte Jodmenge in Freiheit gesetzt wurde, wenn man die Lösung von 100 ccm bis auf 35 ccm einkochte; sowie ferner, daß arsenige Säure, in genau der dem frei gemachten Jod entsprechenden Menge zur dreiwertigen Verbindung reduziert, in Lösung verblieb und sich nach Neutralisation der Säure bei Gegenwart eines Alkali-Bikarbonats durch Rücktitration mit Normaljodlösung nach MOHRS klassischer Methode bestimmen liefs. Wir untersuchten sorgfältig das Verhalten von Alkali-Bromiden und -Chloriden unter gleichartigen Bedingungen und bestimmten, daß 0.5 g Bromkalium bis zu einem Grade auf das Gemenge von Arseniat und Säure einwirkten, daß eine 0.0008 g Jod entsprechende Arsenmenge reduziert wurde, und daß 0.5 g Chlornatrium kein Arsen reduzierte, jedoch unter den vorliegenden Bedingungen eine der Menge des vorhandenen dreiwertigen Arsentrioxys proportionale Verflüchtigung bewirkte, wobei der Verlust höchstens 0.0011 g betrug, nämlich, wenn 0.56 g Jodid zugegen waren, um ihre reduzierende Wirkung auf das Arsen auszuüben. Wir wiesen fernerhin nach, daß diese Maximalfehler, welche Folge der Einwirkung von Bromiden

¹ In das Deutsche übertragen von HERMANN MORAHT.

² *Amer. J. science (Sill.)* **39**, 188.

und Chloriden und, obwohl nicht bedeutend, bestrebt sind, sich bei Gegenwart von Bromid wie Chlorid auszugleichen, bei Anwendung einer Korrektur der Resultate außer Betracht kamen, so oft die Mengen des vorhandenen Bromids und Chlorids bekannt waren.

In neuerer Zeit haben die Herren FRIEDHEIM und MEYER¹ den Wert unserer Reaktion aufs neue untersucht und dieselbe zur Freimachung von Jod aus Gemengen der Halogensalze benutzt. Indes haben sie sich (vorschnell, wie wir glauben) in Bezug auf Einzelheiten in Gegensatz zu uns gestellt. In erster Linie haben sie sich auf den Standpunkt gestellt, sie seien nicht im stande, arsenige Säure mit Jod in alkalischer Lösung unter den Bedingungen unseres Verfahrens zu titrieren. Sie begründen ihren Mißerfolg durch die völlig unhaltbare Hypothese, daß die Jodreaktion bei Gegenwart der vorhandenen Salzmengen ausbleibt, und ändern das Verfahren ab, indem sie destillieren, das Jod im Destillat sammeln und es nach der Thiosulfat-Methode bestimmen; dadurch verursachen sie aber Kompliziertheit des Apparates und des Verfahrens und vernichten die Einfachheit und Schnelligkeit, die die Hauptvorteile unseres Verfahrens sind. Wenn sie unsere Abhandlung sorgfältig gelesen hätten, müßte es ihnen klar geworden sein, daß wir ganz besondere Aufmerksamkeit auf die Frage nach dem Einfluß der vorhandenen Salze auf die Jodreaktion verwandt hatten; denn wir stellten ausdrücklich fest, daß „die nötige Korrektur für die Jodmenge, die zur Hervorrufung der Endfarbe in einer Lösung, die in jeder Hinsicht ebenso wie die Versuchslösungen, abgesehen vom Zusatz des Jodids, dargestellt und behandelt worden war, in Rechnung gezogen ward — diese Korrektur betrug einen einzigen Tropfen $\frac{1}{10}$ Normal-Jodlösung mehr, als erforderlich war, um die Endreaktion im gleichen Volum reinen Wassers, das nur den Stärke-Indikator enthielt, hervorzurufen.“ Es ist klar, daß solche Fehler von 0.003 bis 0.006 g, wie sie die Herren FRIEDHEIM und MEYER sogar bei Abwesenheit von Bromiden und Chloriden fanden, sich nicht durch die Einwirkung der Salze, die wir anwandten, erklären lassen. Unter gleichen Bedingungen wechselten unsere Versuchsfehler zwischen 0.0009 g Minus bis 0.0003 g Plus, mit einem mittleren Fehler in neun Bestimmungen von 0.0002 g Minus.

Jedermann weiß, daß die Jodstärkereaktion in sauren Lösungen und in Gegenwart gebundenen Jods äußerst genau ist, indes ist

¹ Diese Zeitschr. 1, 407.

MOHRS Methode, in alkalischer Lösung arsenige Säure und Jod gegeneinander zu titrieren, für sehr exaktes Arbeiten genau genug, einzig vorausgesetzt, daß das Alkali in Form des Bikarbonats im Überschufs vorhanden ist, daß die Stärkelösung in reichlicher Menge verwandt wird, und daß die Mengen der titrierten Lösungen in mäßiger und einheitlicher Weise abgemessen sind. Bei vielen Jodbestimmungen nach unserem Verfahren zu verschiedenen Zeiten und mit verschiedenen Materialien ist uns niemals das Mißgeschick passiert, daß unsere Resultate so außerordentlich voneinander abwichen, wie die der Herren FRIEDHEIM und MEYER; wir haben aber im Verlaufe unserer Arbeit mit so sehr durch Nitrat verunreinigtem Kaliumarseniat gehandelt, daß es zum wirklichen Gebrauch untauglich war, und mit Alkalihydroxyden, die zur Benutzung zu unrein waren. Die meisten analytischen Verfahren hängen in Bezug auf ihre Genauigkeit von der Anwendung der geeigneten Materialien ab: das unserige bildet in dieser Hinsicht keine Ausnahme von der Regel.

Was die Genauigkeit der Hauptreaktion betrifft, so scheint keine Meinungsverschiedenheit zwischen Herrn FRIEDHEIM und MEYER und uns vorzuliegen. Wir haben uns demgemäß, vielleicht unnötigerweise, die Mühe genommen, Versuche anzustellen, in denen die Bestimmung des Jods der gleichen identischen Substanzmengen sowohl im Destillat wie im Rückstand ausgeführt wurde, um beide Bestimmungsweisen zur direkten Vergleichung zu bringen. Es ist kaum nötig, hinzuzufügen, daß wir dafür Sorge trugen, mit reinen Reagentien zu arbeiten. Das Jodkalium war ebenso, wie das bei unserer früheren Untersuchung benutzte, durch Einwirkung von wiederholt sublimiertem Jod auf überschüssigen Eisendraht, Abgießen der Lösung vom Eisen, wenn die Farbe des Jods verschwunden war, weiteren Zusatz eines Drittels der ursprünglich angewendeten Jodmenge, Eingießen der filtrierten Flüssigkeit in eine kochende Lösung des berechneten entsprechenden kohlensauren Kalis (aus Bikarbonat) und Abfiltrieren vom ausgeschiedenen Magnet-Eisenoxyd dargestellt worden. Der Gehalt der so bereiteten schwach alkalischen Lösung, die annähernd 2 g Jodkalium in 100 ccm enthielt und frei von Chlor und Brom war, wurde durch Ausfällen des Jods aus abgewogenen Mengen als Jodsilber und Wägen desselben auf Asbest ermittelt. Die übrigen Reagentien — Schwefelsäure, Natronlauge, saures kohlensaures Kalium, zweifach saures Kaliumarseniat — lieferten, wenn sie in dem bei unserem Verfahren benutzten Ver-

hältnis vorlagen und mit 5 ccm klarer, nach GASTINES Vorschrift¹ (5 g Stärke, 0.01 g HgJ₂, 1 l Wasser) dargestellter Stärkelösung gemischt waren, die blaue Stärkereaktion mit einem einzigen Tropfen ¹/₁₀n-Jodlösung bei allen Verdünnungen unter 300 ccm. Die Resultate dieser Versuche sind in der folgenden Tabelle angegeben.

	Als KJ ange- wandtes Jod g	Nach unserer Methode im Rückstand gefundenes Jod g	Im Destillat durch As ₂ O ₃ gefundenes Jod g	Im Destillat durch Na ₂ S ₂ O ₃ gefundenes Jod g	Fehler im Rückstand g	Fehler im Destillat g
(1)	0.4054	0.4052	—	—	0.0002 —	—
(2)	0.4057	0.4055	—	—	0.0002 —	—
(3)	0.4054	0.4052	—	—	0.0002 —	—
(4)	0.4054	0.4052	—	—	0.0002 —	—
(5)	0.4042	0.4046	0.4046	—	0.0004 +	0.0004 +
(6)	0.4050	0.4052	0.4040	—	0.0002 +	0.0010 —
(7)	0.4050	0.4052	—	0.4039	0.0002 +	0.0011 —
(8)	0.4058	0.4052	—	0.4051	0.0006 —	0.0007 —
(9)	0.4054	0.4046	—	0.4051	0.0008 —	0.0003 —
(10)	0.4042	0.4046	—	0.4039	0.0004 +	0.0003 —
(11)	0.4055	0.4052	—	0.4057	0.0003 —	0.0002 +

Versuche (1) bis (4) wurden genau in Übereinstimmung mit den Vorschriften unserer früheren Abhandlung ausgeführt, indem man die Mischungen einfach in einem Erlenmeyerkolben, der zur Verhütung mechanischen Verlustes mit einer Schlinge, die aus einem geraden, zweikugeligen Trockenrohr besteht, dessen weiterer Teil eine Länge von etwa 4 cm besaß und nach unten hing, versehen war, kochte. Diese vier Versuche lieferten alle das gleiche Resultat, das von der Theorie um 0.0002 g abwich. Bei den übrigen Versuchen wurden die Gemenge in einem Kolben behandelt, der mit einer abgekühlten Vorlage und Absorptionsröhren zur Kondensation des destillierten Jods verbunden war (wobei alle Verbindungen aus Glas bestanden und sorgfältig abgeschliffen waren); zugleich leitete man Kohlensäure in langsamem Strom durch den Apparat, um das Übergehen des Jodes und ein ruhiges Kochen zu erleichtern. In Versuch (5) und (6) wurde das Jod in einer alkalischen Lösung von normal-arseniger Säure auf-

¹ Bull. soc. chim. 1, 172.

gefangen, und die Titration geschah mit Normaljodlösung nach Zusatz von Stärke. Der Rückstand wurde nach unserer Methode behandelt. Man wird beobachten, daß die Rückstände, welche die großen Salzmengen enthalten, in Wirklichkeit bei der Titration mit den durch Behandlung der Destillate erhaltenen Werten identische Resultate ergeben, welche nicht die großen Salzmengen enthalten. Bei Versuch (7) bis (11) wurde das überdestillierte Jod in Jodkalium aufgefangen und mit Normal-Natriumthiosulfatlösung titriert, die selbst auf Jodlösung eingestellt war und deren Wert für arsenige Säuren ebenfalls bekannt war. Die Rückstände wurden nach unserer Methode behandelt. Es ist ersichtlich, daß die Versuchsfehler bei beiden Verfahren ziemlich gering sind (0.0001 g, bzw. 0.0004 g im Mittel), ein Unterschied, der zu Gunsten unserer Behandlungsweise des Rückstandes spricht. Unser Verfahren ist unvergleichlich viel bequemer und schneller. Wir hegen keinen Zweifel, daß die Herren FRIEDHEIM und MEYER gleich gute Resultate hätten erhalten können, wenn sie mit reinen Reagentien gearbeitet hätten.

Ferner stimmen die Herren FRIEDHEIM und MEYER nicht mit uns überein in Bezug auf den Grad des Einengens der Flüssigkeit, der nötig ist, um völlige Austreibung des Jods zu sichern, und auf die Einwirkung des Einengens auf vorhandene Bromide, — Punkte, auf die wir in unserer früheren Abhandlung besondere Aufmerksamkeit verwandten. Wir zeigten, daß im allgemeinen beim Einkochen eines Gemenges von Jodid mit Schwefelsäure und dem mit Wasser verdünnten Arseniat die Menge des entfernten Jods von dem Verhältnis der Schwefelsäure zum Endvolum der ganzen Flüssigkeit abhing; hierbei wurde deutlich erwiesen, daß selbst, wenn die Flüssigkeit im Verlauf des Einengens die Farbe des freien Jods verloren hatte, es noch möglich war, gebundenes Jod nachzuweisen. Weiteres Einengen und bis zu gewissem Grade Verdünnen und Wiederholen des Einengens bis zum früheren Punkt streben danach, das rückständige Jod in Freiheit zu setzen. Beim Experimentieren über die zum vorliegenden Zweck geeignetsten Mengeverhältnisse an Säure fanden wir, daß eine Lösung, die 0.5 g Jodkalium, 2 g zweifach saures Kaliumarseniat und 20 ccm des Schwefelsäuregemisches (1 : 1 Volum) enthielt, nach dem Einkochen auf 40 ccm kein bestimmbares freies Jod mehr zurückhielt, oder höchstens noch eine ganz schwache Spur gebundenen Jods, während die Flüssigkeit nach dem Einkochen auf 35 ccm frei von Jod in jeder Form war. In Bezug auf das

Verhalten von Chlorid- und Jodid-Gemengen fanden wir, daß 0.5 g Chlornatrium nach Zusatz zur Mischung, die 0.5 g Jodid enthielt, bei 40 ccm einen Maximalverlust von Arsentrichlorid entsprechend 0.0004 g des Oxydes, oder 0.0008 g bei 30 ccm verursachten; und der Verlust ist überhaupt geringer, wenn die Menge des vorhandenen Jodids (und infolgedessen des gebildeten Arsentrियोxyds) abnimmt. Wir fanden, daß 0.5 g Bromkalium, in ähnlicher Weise behandelt, keinen Verlust von Arsentribromid hervorriefen, jedoch bei 35 ccm eine Reduktion der Arsensäure im Betrage von 0.0005 g Jod bewirkten. Geringere Bromidmengen veranlaßten eine verhältnismäßig geringere Wirkung, jedoch war ein Einengen sogar auf ein bißchen weniger als 35 ccm genügend, um einen ernstlichen Fehler zu erzeugen. Demgemäß hielten wir an 35 ccm fest als der Ideal-Konzentration zur Entfernung des Jods aus unbekannten Gemengen mit Chloriden und Bromiden, hoben aber ausdrücklich hervor, daß ein Unterlassen des Einengens unter 40 ccm keinen merklichen Fehler hervorruft, während man sorgfältig darauf achten müsse, mit dem Einengen 35 ccm nicht zu überschreiten wegen der Gefahr, Reduktion der Arsensäure durch das Bromid hervorzurufen.

Die Herren FRIEDHEIM und MEYER führen dagegen an, daß unter den vorliegenden Bedingungen die Volumreduktion nicht unter höchstens 50 ccm fortgesetzt werden sollte, und geben zum Beweise Versuche an, in denen weniger als die Hälfte der von uns angewandten Bromkaliummengen beim Einengen auf 35 ccm einen Fehler entsprechend 5 oder 6 mg Jod verursachten. Sie empfehlen ein Einkochen von 150 ccm auf 50 ccm, um das Jod zu entfernen, ohne eine störende Wirkung des Broms zu bewirken. Unsere früheren Versuche sind hinsichtlich dieser Punkte bestimmt genug. Indes haben wir direkt und quantitativ die Jodmengen, die beim Einkochen von Lösungen von 150 ccm auf 50 ccm unausgetrieben blieben, bestimmt und in einigen Versuchen, bei denen das außerdem vorhandene Jod, das beim Einengen von 50 ccm auf 35 ccm ausgetrieben wurde, in Jodkalium aufgefangen und mit Natriumthiosulfat titriert ward, gefunden, daß etwa 0.0013 g zurückblieb, wenn man ursprünglich 0.5 g Jodkalium anwandte, und 0.0003 g, wenn zunächst 0.25 g Jodid vorhanden waren. Demgemäß ist ersichtlich, daß ein Einengen auf 50 ccm nicht genügt, wenn die Maximalmenge an Jodid vorhanden sein kann. Ferner haben wir eine Reihe von Versuchen angestellt, die im folgenden verzeichnet sind, in denen man das frei gemachte Brom bei verschiedenen Konzentrationsgraden in Jod-

kalium auffing und als in Freiheit gesetztes Jod titrierte. In unserer früheren Arbeit bestimmten wir den Bromverlust aus der Reaktion der arsenigen Säure im Rückstand. Bei diesen Versuchen kochte man Bromkaliumlösungen, die frei von Jod waren, mit 20 ccm Schwefelsäure (1 : 1) und 2 g zweifachsauren Kaliumarseniats ein in einem Kolben, der durch geschliffene Glasverbindungen mit einer gekühlten Vorlage in Verbindung stand; diese enthielt Jodkalium, worauf man das frei gemachte Jod durch Normal-Natriumthiosulfat bestimmte.

Angewandtes KBr	Anfangsvolum	Endvolum	Brom im Destillat
g	ccm	ccm	g
0.5	150	50	Spur
	50	40	Spur
	40	35	0.0004
0.5	50	31	0.0010
	31	26	0.0064
	26	23	0.0072
0.25	45	40	keines
	40	31	0.0004
	31	27	0.0010
0.25	50	35	0.0003
0.1	50	30	0.0003

Aus diesen Resultaten geht in sehr naher Übereinstimmung mit denen, die wir durch Untersuchung der Rückstände erhielten, und über die in unserer früheren Abhandlung berichtet ist, ersichtlich hervor, daß das Einengen unter den ungünstigsten Bedingungen — wenn die Maximalmenge an Bromid vorhanden ist — bis auf 40 ccm ohne Verlust und bis auf 35 ccm mit geringem Verlust vorgenommen werden kann. Wie wir schon in unserer früheren Abhandlung konstatierten, sollte ein Einengen unter 35 ccm vermieden werden.

In unserer früheren Abhandlung zeigten wir, daß sich das Jod in unbekannten Gemengen von Chlornatrium, Bromkalium und Jodkalium, in Mengen von nicht über 1.5 g angewandt (wobei indes kein einzelnes Salz in Mengen über 0.5 g vorlag), mit einem Maximalfehler zwischen 0.0013 g — und 0.0016 g + bestimmen liefs. Ferner zeigten wir, daß, wenn die vorhandenen Chlorid- und Bromidmengen bekannt waren, sich auch für die Einwirkung dieser Salze eine Korrektur anbringen liefs, welche die Maximalfehler auf 0.0010 g — bis 0.0008 g + reduzierte und für 26 Bestimmungen einen mittleren Fehler von 0.0001 g — ergab.

Zum Schlusse bestätigen wir die Genauigkeit unserer früheren Arbeit und wiederholen ausdrücklich unsere früheren Vorschläge ohne Abänderung.

Kent Chemical Laboratory of Yale College.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. April 1893.

Über normale Sulfophosphate.

Von

EMANUEL GLATZEL.

Vorbemerkungen.

Ersetzt man in der Phosphorsäure, H_3PO_4 , die drei Wasserstoffatome durch Metallatome oder durch Alkyle, den ganzen Sauerstoff aber durch Schwefel, so erhält man die normalen Sulfophosphate.

Von diesen sind bisher nur sehr wenige dargestellt worden. Wenn BERZELIUS¹ in seinem *Lehrbuche der Chemie* von Sulfophosphaten spricht, so sind darunter im jetzigen Sinne Pyrosulfophosphate zu verstehen, wie unzweifelhaft daraus hervorgeht, daß er

dem „Sulfophosphat“ des Kupfersulfurets die Formel $\text{Cu}_2 \overset{\text{II}}{\underset{\text{I}}{\text{P}}}$ und

dem „Sulfophosphat des Quecksilbersulfurets“² die Formel $\text{Hg}_2 \overset{\text{II}}{\underset{\text{I}}{\text{P}}}$ zuerteilt. Ebenso lassen sich die Sulfophosphate des *Handwörterbuches der reinen und angewandten Chemie* von Dr. J. LIEBIG, Dr. J. C. POGGENDORFF und Dr. FR. WÖHLER³ nur als pyrosulfophosphorsaure Salze deuten, was sich beispielsweise aus der Formel und der Darstellungsweise des „Phosphorpersulfid-Kupfers“ ergibt, welches an dem angeführten Orte $2\text{CuS}.\text{PS}_5$ geschrieben ist.

Der erste, welcher ein normales Sulfophosphat, und zwar das normale sulfophosphorsaure Äthyl, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PS}_4$, herstellte, war CARIUS.⁴ Er gewann es 1859 durch Einwirkung von Phosphor-

¹ *Lehrbuch der Chemie* von J. J. BERZELIUS, fünfte umgearbeitete Original-Auflage, Leipzig, Arnoldische Buchhandlung 1856, 3, 80, 833 u. 907.

² Kupfer- resp. Quecksilbersulfuret sind, wie aus dem *Lehrbuch der Chemie* von BERZELIUS, 2, 564 resp. 535 hervorgeht, unser heutiges Kupfer- resp. Quecksilbersulfid: CuS resp. HgS .

³ *Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie* von Dr. J. LIEBIG, Dr. J. C. POGGENDORFF und Dr. FR. WÖHLER, redigiert von Dr. HERMANN KOLBE, Braunschweig, Friedrich Vieweg & Sohn, 6, 470 u. 471.

⁴ *Ann. Chem. Pharm.*, herausgegeben von WÖHLER, LIEBIG und KOPP, Leipzig und Heidelberg, 112, 190 und *Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie* von KOPP und WILL, Gießen, für 1859, 443.

pentasulfid auf Merkaptan oder auf Quecksilbermerkaptid als eine ölartige, hellgelbe Flüssigkeit. Zwei Jahre später erhielt A. KOVALEVSKY¹ bei der Behandlung von Amylalkohol mit Phosphorpentasulfid neben Diamyldisulfophosphorsäure das normale sulfophosphorsaure Amyl, $(C_5H_{11})_3PS_4$. Er trennte dasselbe von dem ersten Körper dadurch, daß er das zähe Reaktionsprodukt mit kaltem Wasser behandelte, wobei die Diamyldisulfophosphorsäure in Lösung ging, während sich das normale sulfophosphorsaure Amyl als dickflüssiger, gelber Körper abschied, der im Wasser unlöslich, mit absolutem Alkohol mischbar und bei 100°, sowie beim Kochen mit Wasser zersetzbar war. 1874 gewann F. SCHWARZE² normales sulfophosphorsaures Phenyl, $(C_6H_5)_3PS_4$, indem er Phenylmerkaptan auf Phosphorsulfochlorid einwirken liefs. Dieses Produkt bildete seiden-glänzende Nadeln, welche bei 86° schmolzen, sich nicht im Wasserf dagegen im Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff lösten, nicht unzersetzt flüchtig waren, und welche durch Einwirkung von Metallen (Wismut, Kupfer, Thallium) nicht in das Triphenylphosphin übergeführt werden konnten.

1891 gelang es mir,³ durch Einwirkung von Antimontrichlorid resp. Antimontrisulfid auf Phosphorpentasulfid das normale sulfophosphorsaure Antimon, $SbPS_4$, zu gewinnen. Dieser günstige Erfolg veranlafste mich zur Untersuchung des Verhaltens auch anderer Metallchloride und Metallsulfide zu Phosphorpentasulfid. Das Resultat dieser Arbeit war die Gewinnung des normalen Mangan-, Zink-, Ferro-, Nickel-, Cadmium-, Blei-, Thallo-, Stanno-, Wismut-, Cupro-, Silber-, Merkuri- und Arsensulfophosphats. Eine gröfsere Anzahl von Versuchen zur Bereitung anderer Sulfophosphate führte zu keinem so glücklichen Ziele, manche Versuche aber lieferten ein anderes Ergebnis, als erwartet worden war.

Im folgenden werde ich über die Darstellungsweise, die Eigenschaften und den Gang der Untersuchung der erhaltenen Verbindungen, über die Bemühungen, welche zur Gewinnung anderer Sulfophosphate vergeblich gemacht wurden, und über die Versuche,

¹ *Ann. Chem. Pharm.*, herausgegeben von WÖHLER, LIEBIG und KOPP, Leipzig und Heidelberg, **119**, 303 und *Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie* von KOPP und WILL, Gießen, für 1861, 586 ff.

² *Journ. pr. Chem.*, herausgegeben von ERDMANN u. WERTHER, Leipzig [2] **10**, 222 und *Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie* von KOPP u. WILL, Gießen, für 1874, 370.

³ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **24**, 3886 ff.

welche zu einem anderen als dem erhofften Resultate führten, Bericht erstatten.

Methode zur Gewinnung der normalen Sulfophosphate.

Die normalen Sulfophosphate wurden von mir nur auf trockenem Wege dargestellt. Zu ihrer Gewinnung liefs ich Phosphorpentasulfid entweder auf das betreffende Metallchlorid oder auf das Metallsulfid oder nacheinander auch auf beide einwirken. Bei Anwendung des Metallchlorids verlief die Reaktion nach der allgemeinen Gleichung

$3\overset{\text{I}}{\text{R}}\text{Cl} + \text{P}_2\text{S}_5 = \overset{\text{I}}{\text{R}}_3\text{PS}_4 + \text{PSCl}_3$; es bildete sich also neben dem normalen Sulfophosphat Thiophosphorylchlorid, PSCl_3 . Bei Benutzung des Metallsulfids vollzog sich der Prozess nach der Gleichung:

$3\overset{\text{I}}{\text{R}}_2\text{S} + \text{P}_2\text{S}_5 = 2\overset{\text{I}}{\text{R}}_3\text{PS}_4$. Es zeigte sich, dafs in gewissen Fällen das Chlorid, in anderen das Sulfid besser zur Gewinnung des normalen Sulfophosphats geeignet war. Die beste Darstellungsmethode ist bei der Beschreibung der Bereitung der einzelnen Sulfophosphate stets scharf hervorgehoben. Die Metallchloride und Metallsulfide wurden in absolut trockenem Zustande verwendet und waren zu dem Zwecke, soweit angängig, unmittelbar vor der Benutzung geschmolzen worden. Ebenso wurde nur völlig trockenes, unzersetztes Phosphorpentasulfid gebraucht. Ich suchte stets 50 g des betreffenden Sulfophosphats zu gewinnen. Die Gewichtsmengen der hierzu erforderlichen Körper wurden zunächst aus der Zersetzungsgleichung, welche ich bei der Besprechung der einzelnen Präparate genau angeben werde, berechnet und von dem Phosphorpentasulfid in der Regel, aber nicht immer, doppelt so viel verwendet, als nach der Berechnung erforderlich war. Es hatte dies den Zweck, eine vollkommene Umwandlung des Metallchlorids resp. Metallsulfids in das normale Sulfophosphat herbeizuführen, da sich bald herausstellte, dafs das Phosphorpentasulfid sehr oft nur schwer auf das Metallchlorid resp. Metallsulfid einwirkte. Bei der Feststellung der Gewichtsmengen legte ich folgende Atomgewichte, welche später auch zur Berechnung der Analysen benützt wurden, zu Grunde: Ag = 107.66, As = 74.9, Ba = 136.8, Bi = 207.5, Cd = 111.6, Cl = 35.37, Cu = 63.3, Fe = 55.9, Hg = 199.8, K = 39.04, Mg = 23.94, Mn = 54.8, N = 14.01, Na = 22.99, Ni = 58.6, O = 15.96, P = 30.96, Pb = 206.4, S = 31.98, Sb = 122, Sn = 117.8, Tl = 202.7 und Zn = 64.9. Nach Feststellung der erforder-

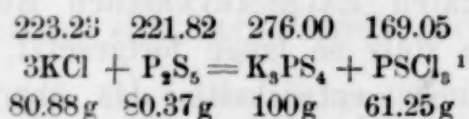
lichen Gewichtsmengen der einzelnen Substanzen wurden diese fein gepulvert, dann abgewogen und innig gemischt und darauf in einer tubulierten Glasretorte von 100 bis 150 ccm Inhalt erhitzt. Das Erhitzen wurde anfangs in einem Sandbade vorgenommen, nach 1 bis 2 Stunden mit einem Einbrenner über dem Drahtnetz $\frac{1}{2}$ Stunde lang fortgesetzt, dann an Stelle des Einbrenners ein Dreibrenner geschoben und mit diesem die Retorte ohne Drahtnetz über freiem Feuer bis zur dunklen Rotglut gebracht. Die Einwirkung der Stoffe aufeinander, fand fast ausnahmslos völlig unmerklich statt und gab sich nur durch den Farbenwechsel des Retorteninhalts oder bei Verwendung eines Metallchlorids durch die Bildung von Thiophosphorylchlorid, PSCl_3 , kund. Dieser Körper wurde in einem auf den Hals der Retorte gesteckten ERLÉNMEYERSchen Kölbchen aufgefangen. Das Erhitzen wurde stets so lange fortgesetzt, bis sich kein Thiophosphorylchlorid mehr entwickelte, das überschüssig verwendete Phosphorpentasulfid völlig im Halse der Retorte abgesetzt hatte und die Färbung der letzteren anzeigte, daß eine weitere Verflüchtigung von Phosphorpentasulfid nicht mehr stattfand. Nach ungefähr 3 Stunden war der Prozeß beendet. Nun wurde die Retorte erkalten gelassen, dann zerschlagen und darauf ihr Inhalt, welcher das Sulfophosphat repräsentierte, der Untersuchung unterzogen. Hierbei zeigte sich einige Male, daß das vorliegende Produkt unzersetztes Metallchlorid bzw. Metallsulfid enthielt, ein Beweis, daß trotz des angewandten Überschusses die Einwirkung des Phosphorpentasulfids auf das Metallchlorid bzw. Metallsulfid nur teilweise vor sich gegangen war. Einige Male war dem Reaktionsprodukt noch Phosphorpentasulfid beigemischt; es hatte also die Hitze nicht genügt, dasselbe völlig von dem Sulfophosphat zu trennen. Im ersteren Falle behandelte ich die Substanz mit Wasser und verdünnter Salzsäure, filtrierte dann ab und trocknete den Rückstand; im zweiten Falle aber schmolz ich das Produkt in einem gut bedeckten Biskuittiegel über einem Gebläse ein und setzte das Erhitzen so lange fort, bis sich keine weißen Rauchwolken von Phosphorpentasulfid mehr entwickelten. Liefs ich darauf den Inhalt des Tiegels rasch erkalten, so erstarrten einige der so gereinigten Sulfophosphate zu einer amorphen Masse; verzögerte ich aber das Erkalten dadurch, daß ich den Tiegel in ein vorher stark erhitztes Sandbad stellte, so erstarrte das betreffende Sulfophosphat krystallinisch. Auf die eine oder andere angegebene Weise gelang es mir schliesslich, stets ein reines Produkt zu erhalten.

Beschreibung der Darstellung und Eigenschaften der einzelnen Sulfophosphate, Beschreibung der Untersuchung derselben und Zusammenstellung der Ergebnisse der quantitativen Analyse.

1. Versuche zur Darstellung des normalen Kaliumsulfophosphats, K_3PS_4 .

Die Versuche, das normale Kaliumsulfophosphat herzustellen, führten zu keinem günstigen Resultat. Es konnten von mir nur Produkte erhalten werden, welche sich als Gemische des gewünschten Präparates mit Phosphorpentasulfid ansehen lassen. Die Bemühungen, das Phosphorpentasulfid von dem Kaliumsulfophosphat zu trennen, blieben ohne Erfolg.

Um 50 g des normalen Kaliumsulfophosphats zu erhalten, wurden unter Zugrundelegung der Gleichung:



40.44 g Chlorkalium mit 80.37 g Phosphorpentasulfid, also mit doppelt so viel Phosphorpentasulfid, als die Rechnung verlangt, gemischt und das Gemenge in der oben beschriebenen Weise in einer Glasretorte erhitzt. Hierbei wirkten zwar diese beiden Körper im Sinne der angeführten Gleichung aufeinander ein, und es bildete sich reichlich Thiophosphorylchlorid; die Reaktion war aber trotz des überschüssig verwendeten Phosphorpentasulfids nur eine teilweise, denn es enthielt das in der Retorte zurückgebliebene Produkt, welches eine leicht schmelzbare Masse von gelber Farbe darstellte, noch größere Mengen unzersetztes Chlorkalium. Dieses konnte durch Behandeln der Masse mit Wasser nicht entfernt werden, weil sich dieselbe hierbei sofort unter Schwefelwasserstoffentwicklung zersetzte. Die Versuche, ein reines Präparat dadurch zu erhalten, daß das Produkt nochmals mit Phosphorpentasulfid gemengt und von neuem erhitzt wurde, führten zu einem leicht schmelzenden, gelben krystallinisch erstarrenden Körper, welcher, wie die Analyse ergab, neben dem normalen Kaliumsulfophosphat Phosphorpentasulfid enthielt. Ihn von letzterem durch Erhitzen über dem Gebläse zu befreien, gelang, wie schon oben angedeutet wurde, nicht.

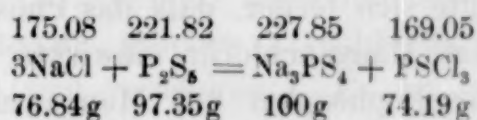
Das mit Phosphorpentasulfid verunreinigte Kaliumsulfophosphat hatte folgende Eigenschaften: Es wurde, wie schon gesagt, durch Wasser sehr leicht unter Schwefelwasserstoffentwicklung zersetzt. Dieselbe Zersetzung bewirkte Salzsäure, verdünnte Schwefelsäure und verdünnte Salpetersäure. Konzentrierte Schwefelsäure wurde beim Erhitzen zu Schwefligsäureanhydrid reduziert. Durch Königswasser und ein Gemisch von Salpetersäure und Brom wurde der Körper zersetzt.

¹ In dieser, wie in den folgenden Gleichungen bedeuten die über den einzelnen Formeln stehenden Zahlen die Molekulargewichte der betreffenden Körper, die unter denselben befindlichen Zahlen aber die zur Darstellung von 100 g des betreffenden Sulfophosphats theoretisch erforderlichen Gewichtsmengen der einzelnen Stoffe und die hierbei theoretisch sich ergebende Menge von Thiophosphorylchlorid.

In Kalilauge und Ammoniak war er ohne Gasentwicklung leicht löslich, unlöslich hingegen in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Eisessig.

2. Versuch zur Darstellung des normalen Natriumsulfophosphats, Na_3PS_4 .

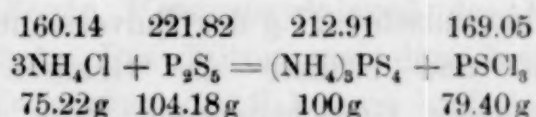
Um das normale Natriumsulfophosphat zu gewinnen, mengte ich, von der Gleichung



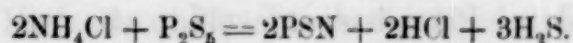
ausgehend, 38.42 g völlig trockenes Chlornatrium mit 97.35 g Phosphorpentasulfid und erhitze das Gemenge in einer Glasretorte von ca. 200 ccm Inhalt. Hierbei fand eine Einwirkung der beiden Stoffe aufeinander nicht statt; es war also nicht möglich, nach dieser Methode das Natriumsulfophosphat zu erhalten. Ein anderer Weg zur Gewinnung dieses Präparates wurde nicht eingeschlagen.

3. Versuch zur Darstellung des normalen Ammoniumsulfophosphats, $(\text{NH}_4)_3\text{PS}_4$.

Bei der leichten Zersetzbarkeit des Chlorammoniums durch Hitze konnte vermutet werden, daß es kaum gelingen würde, das Ammoniumsulfophosphat durch Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Chlorammonium zu erhalten. Diese Vermutung wurde durch den Versuch bestätigt. Als unter Benutzung der Gleichung:



die theoretischen Mengen Phosphorpentasulfid und Chlorammonium, also zur Darstellung von 50 g Ammoniumsulfophosphat, 52.09 g des ersteren mit 37.61 g des letzteren gemengt und in einer Glasretorte erhitzt wurden, entwickelte sich in reichlichem Maße Chlorwasserstoffsäure und Schwefelwasserstoffgas, und es hinterblieb in der Retorte eine weiße, pulverförmige Substanz, welche das gewünschte Präparat nicht war, der vielmehr wahrscheinlich die Formel „PSN“ zukommt. Die Reaktion wäre dann nicht nach obiger, sondern nach folgender Gleichung verlaufen:



Ich bin gegenwärtig damit beschäftigt, diese Einwirkung näher zu studieren.

4. Versuche zur Darstellung des normalen Baryum-, Strontium- und Calciumsulfophosphats, $\text{Ba}_3\text{P}_2\text{S}_8$, $\text{Sr}_3\text{P}_2\text{S}_8$ und $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{S}_8$.

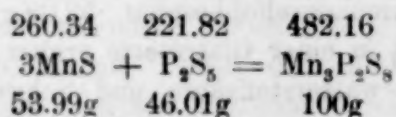
Als die durch Schmelzen entwässerten Chloride des Baryums, Strontiums und Calciums der Einwirkung von Phosphorpentasulfid ausgesetzt wurden, zeigte sich, daß letzteres auf diese Körper nicht reagierte, so daß es nicht möglich war, nach dieser Methode die erwähnten Sulfophosphate zu erhalten.

5. Über das normale Mangansulfophosphat, $\text{Mn}_3\text{P}_2\text{S}_8$.

Darstellung: Die Versuche, diesen Körper durch Einwirkung von Manganchlorür auf Phosphorpentasulfid zu gewinnen, führten zu keinem günstigen Resultat, da es nicht gelingen wollte, grössere Mengen von wasserfreiem Manganchlorür in reiner Form zu erhalten. Zudem erwies sich das wasserfreie Manganchlorür als stark hygroskopisch, und es zeigte sich ferner, daß das Phosphorpentasulfid nur unvollkommen auf das Manganchlorür einwirkte. Die Bemühungen, das normale Mangansulfophosphat aus Mangansulfid und Phosphorpentasulfid zu erhalten, führten schnell zum gewünschten Ziel.

Das Mangansulfid wurde auf trockenem Wege bereitet, weil verschiedene Versuche, das auf nassem Wege hergestellte Schwefelmangan zu trocknen, mißlangen, da sich dasselbe hierbei zum Teil oxydierte. Bei der Darstellung des Mangansulfids verfuhr ich folgendermaßen: Ich mengte kohlen-saures Manganoxydul mit doppelt so viel Schwefel, als nach der Gleichung: $\text{MnCO}_3 + 2\text{S} = \text{MnS} + \text{CO} + \text{SO}_2$ erforderlich war, und glühte das Gemisch in einem hessischen Tiegel. Hierdurch entstand eine nicht geschmolzene, zerreibliche Masse, welche außen braun, innen aber grün gefärbt war. Die grünen Teile waren reines Schwefelmangan.

Zur Herstellung von 50 g Mangansulfophosphat pulverte ich nun das Mangansulfid, mischte 27 g des Pulvers mit 46 g gepulvertem Phosphorpentasulfid und erhitzte das Gemisch in einer Glasretorte. Die erwähnten Gewichtsmengen hatte ich aus folgender Gleichung berechnet:



Wie aus dieser Gleichung ersichtlich ist, war von dem Phosphorpentasulfid doppelt so viel genommen worden, als der Theorie nach notwendig gewesen wäre. Beim Erhitzen destillierte das überschüssig verwendete Phosphorpentasulfid ab, und es hinterblieb schliesslich in der Retorte eine aus grün glänzenden Schuppen bestehende, nicht geschmolzene, nur lose zusammenhängende Masse. Es stellte sich heraus, daß dieselbe neben Mangansulfophosphat Schwefelmangan enthielt. Um sie von letzterem zu befreien, wurde sie mit verdünnter Salzsäure so lange vorsichtig erwärmt, als sich noch der Geruch nach Schwefelwasserstoff bemerkbar machte. Darauf wurde der Rückstand auf ein Filtrum gebracht und getrocknet. Er war das reine Mangansulfophosphat.

Eigenschaften: Das Mangansulfophosphat bildet grüne Krystallschuppen, welche in schiefer Beleuchtung silberglänzend sind, sich fettig wie Speckstein anfühlen und die Haut grünlich färben. Es brennt, ohne zu schmelzen, unter Bildung von Schwefligsäureanhydrid und unter Zurücklassung einer weissen Masse und färbt die nicht leuchtende Gasflamme gelbweiss. Glüht man dasselbe in einem Tiegel unter Luftabschluss über dem Gebläse, so zersetzt es sich in Schwefelmangan, welches zurückbleibt, und in Phosphor-pentasulfid, welches sich verflüchtigt. Es ist unlöslich im Wasser, Alkohol, Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Eisessig, wird durch Salzsäure nicht angegriffen und löst sich in Salpetersäure und Königswasser unter Schwefelabscheidung, ebenso in einem Gemisch von Salpetersäure und Brom. Verdünnte Schwefelsäure wirkt auf die Verbindung nicht ein, während konzentrierte Schwefelsäure durch das Präparat beim Erwärmen zu Schwefligsäureanhydrid reduziert wird.

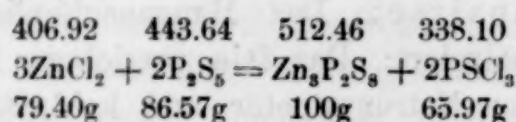
Gang der Analyse: Das Mangansulfophosphat wurde auf folgende Weise analysiert: Das fein zerriebene Pulver wurde mit einem Gemisch von Natronsalpeter und kohlensaurem Natron im Platintiegel geschmolzen, die Schmelze mit Wasser ausgelaugt, der schwarzbraune Rückstand abfiltriert, getrocknet und geglüht und aus dem so erhaltenen Manganoxyduloxyd der Mangangehalt des Präparates berechnet. Das Filtrat von dem braunen Rückstande wurde dann zur Zerstörung des Salpeters und der Soda mit Salzsäure gekocht, darauf mit Ammoniak übersättigt und zur Fällung der Phosphorsäure mit Magnesiamischung versetzt. Die entstandene phosphorsaure Ammoniakmagnesia wurde abfiltriert, getrocknet und durch Glühen in Magnesiumpyrophosphat umgewandelt, aus dessen Gewicht der Phosphorgehalt des Mangansulfophosphats berechnet wurde. Zur Bestimmung des Schwefelgehalts wurde eine neue Probe durch Behandeln mit Salpetersäure und Brom in Lösung gebracht, unter Zusatz von Salzsäure zur Trocknis abgedampft, die trockene Masse mit Wasser und Salzsäure wieder aufgenommen und aus der Flüssigkeit die Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefüllt. Aus dem Gewicht des so erhaltenen Baryumsulfats wurde schliesslich der Schwefelgehalt des Sulfophosphats ermittelt.

Resultate der Analyse: Bei der Analyse wurden die in folgender Tabelle zusammengestellten Resultate erhalten. Für jede Analyse wurde, wie überhaupt für sämtliche in dieser Arbeit angeführten Untersuchungen, genau 1 g Substanz verwendet.

1 g Substanz lieferte bei der Analyse:		Gefundene prozentische Zusammensetzung der Substanz:		Nach der Formel $\text{Mn}_3\text{P}_2\text{S}_8$ berechnete prozentische Zusammensetzung der Substanz:
I	II	I	II	
0.4759 g Mn_2O_3	0.4772 g Mn_2O_3	34.28 % Mn	34.37 % Mn	34.10 % Mn
0.4626 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	0.4695 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	12.93 % P	13.12 % P	12.84 % P
3.8190 g BaSO_4	3.8132 g BaSO_4	52.51 % S	52.43 % S	53.06 % S
		99.72 %	99.92 %	100.00 %

6. Über das normale Zinksulfophosphat, $\text{Zn}_3\text{P}_2\text{S}_8$.

Darstellung: Das Zinksulfophosphat stellte ich durch Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Chlorzink unter Zugrundelegung folgender Gleichung her:



Zur Gewinnung von 50 g des Präparates nahm ich 39.70 g Chlorzink und 43.28 g Phosphorpentasulfid, von beiden Körpern also die theoretischen Mengen, und erhitze das Gemisch derselben in einer tubulierten Glasretorte. Es entstand hierbei sehr viel Thiophosphorylchlorid, und es blieb in der Retorte eine weiße Masse zurück, welche aus zwei Schichten bestand, die sich leicht voneinander trennen ließen. Die untere Schicht, welche etwa drei Viertel der ganzen Masse ausmachte, war pulverförmig und amorph, die obere aber setzte sich aus halb durchsichtigen, weißen Krystallblättchen zusammen. Bei der Untersuchung zeigte sich, daß die untere Schicht aus Schwefelzink bestand, während die obere Zinksulfophosphat war, welches etwas Schwefelzink beigemischt enthielt. Um letzteres zu entfernen, wurde die obere Schicht sehr vorsichtig mit kalter, stark verdünnter Salzsäure behandelt, wobei sich das Schwefelzink unter Schwefelwasserstoffentwicklung löste. Der Rückstand wurde filtriert und getrocknet. Er war das reine Zinksulfophosphat. Bei der Trennung des Schwefelzinks von demselben war nur äußerst verdünnte Salzsäure anwendbar, weil konzentrierte Salzsäure auch Zinksulfophosphat löst.

Auch durch Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Schwefelzink wurde das Präparat herzustellen versucht. Das Resultat war

ein ungünstiges. Es wurde hierbei dem Wesen nach nur das angewendete Schwefelzink zurückgenommen, während das Phosphorpentasulfid abdestillierte.

Eigenschaften: Das Zinksulfophosphat bildet kleine, farblose bis weiße Krystallblättchen, brennt mit fahlweißer Flamme und hinterläßt ein weißes Pulver. Es zersetzt sich, bei Luftabschluß erhitzt, sehr leicht in Schwefelzink und Phosphorpentasulfid. Dieser Umstand macht es erklärlich, daß bei der Darstellung des Präparates neben verhältnismäßig wenig Zinksulfophosphat ganz bedeutende Mengen Schwefelzink auftraten. Die Hitze des BUNSENSchen Dreibrenners hatte schon genügt, einen Teil des bereits entstandenen Zinksulfophosphats in Schwefelzink und Phosphorpentasulfid zu zerlegen. Ersteres war in der Retorte als untere Schicht zurückgeblieben, letzteres hatte sich zunächst als Flüssigkeit in den oberen Teilen des Retorteninhalts abgeschieden, um schließlich zu verdampfen. Vor der Zersetzung waren nur diejenigen Teile verschont geblieben, welche der Hitze weniger ausgesetzt gewesen waren, d. h. die oben befindlichen Teile der Masse. Bei längerer und stärkerer Erhitzung würden sich auch diese zersetzt haben und nur Schwefelzink in der Retorte zurückgeblieben sein. Um eine möglichst gute Ausbeute an Zinksulfophosphat zu erhalten, wird man daher bei der Darstellung des Präparates zu hohe Hitzegrade zu vermeiden haben. Das Zinksulfophosphat ist unlöslich im Wasser, Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Eisessig, löst sich aber unter Schwefelwasserstoffentwicklung in Salzsäure auf, ebenso in Salpetersäure, indem es dieselbe zu Stickoxyd resp. Stickstoffdioxid reduziert; desgleichen ist es löslich in einem Gemisch von Salpetersäure und Brom und ebenso im Königswasser. Es liefert mit verdünnter Schwefelsäure Schwefelwasserstoff, mit konzentrierter Schwefelsäure beim Erhitzen Schwefligsäureanhydrid. Von Kalilauge wird es leicht, von Ammoniumhydroxyd nur schwer angegriffen.

Gang der Analyse: Die Analyse führte ich in der Weise aus, daß ich die Substanz mit Natronsalpeter und kohlensaurem Natrium im Platintiegel schmolz, die Schmelze mit Wasser auslaugte, das Zinkkarbonat abfiltrierte und glühte und aus dem so entstandenen Zinkoxyd den Zinkgehalt des Präparates berechnete. Das Filtrat vom kohlensauren Zink wurde mit Salzsäure versetzt und gekocht, darauf mit Ammoniak übersättigt, dann die Phosphorsäure mit Magnesiamischung gefällt, der Niederschlag filtriert, in Magnesiumpyrophosphat übergeführt und aus dessen Menge der

Phosphorgehalt der untersuchten Verbindung bestimmt. Eine neue Probe der Substanz brachte ich mit Salpetersäure und Brom in Lösung, dampfte die Lösung zur Trocknis ab und nahm dann die trockene Masse mit Salzsäure und Wasser wieder auf. Darauf fällte ich aus dieser Flüssigkeit durch Chlorbaryum Baryumsulfat und ermittelte aus dessen Gewicht den Schwefelgehalt des Zinksulfophosphats.

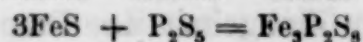
Resultate der Analyse: Die Analyse ergab die folgenden Resultate:

1 g Substanz lieferte bei der Analyse:		Gefundene prozentische Zusammensetzung der Substanz:		Nach der Formel $\text{Zn}_3\text{P}_2\text{S}_8$ berechnete prozentische Zusammensetzung der Substanz:
I	II	I	II	
0.4645 g ZnO	0.4673 g ZnO	37.28% Zn	37.51% Zn	37.99% Zn
0.4243 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	0.4200 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	11.86% P	11.74% P	12.08% P
3.6603 g BaSO_4	3.6676 g BaSO_4	50.53% S	50.43% S	49.92% S
		99.47%	99.68%	99.99%

7. Über das normale Ferrosulfophosphat, $\text{Fe}_3\text{P}_2\text{S}_8$.

Darstellung: Da es schwer ist, wasserfreies Eisenchlorür in größeren Mengen in reinem Zustande herzustellen, so benutzte ich zur Gewinnung des Ferrosulfophosphats nicht Eisenchlorür, sondern Einfachschwefeleisen. Da sich das aus Ferrosulfat und Schwefelammonium erzeugte Schwefeleisen beim Trocknen oxydiert und das zur Entwicklung von Schwefelwasserstoff benutzte Schwefeleisen durch metallisches Eisen, Eisendisulfid und andere Körper verunreinigt ist, so stellte ich mir das Schwefeleisen dadurch her, daß ich entwässerten Eisenvitriol mit doppelt so viel Schwefel mengte, als nach der Gleichung: $\text{FeSO}_4 + 2\text{S} = \text{FeS} + 2\text{SO}_2$ nötig war und das Gemenge in einem hessischen Tiegel glühte. Von dem so erhaltenen schwarzen, krystallinischen Pulver nahm ich zur Darstellung von 50 g Ferrosulfophosphat, entsprechend der Gleichung:

$$263.64 \quad 221.82 \quad 485.46$$



$$54.31\text{g} \quad 45.69\text{g} \quad 100\text{g}$$

27.15g, vermischte die Menge mit doppelt so viel Phosphorpentasulfid, als zur Bildung des Sulfophosphats erforderlich war, also mit 45.69g, und erhitzte das Gemisch in einer tubulierten Glasretorte.

Hierbei destillierte das überschüssig angewendete Phosphorpentasulfid ab, und es blieb in der Retorte eine schwarze, bröcklige, nicht zusammengeschmolzene Masse zurück. Es zeigte sich, daß dieselbe unzersetztes Einfachschwefeleisen enthielt. Die Einwirkung des Phosphorpentasulfids auf das Schwefeleisen war also trotz des großen Überschusses des ersteren nicht vollkommen vor sich gegangen. Um sie von dem Einfachschwefeleisen zu befreien, wurde sie in einem Becherglase mit verdünnter Salzsäure erwärmt, wobei reichliche Schwefelwasserstoffentwicklung eintrat. Der Rückstand wurde darauf filtriert, gut ausgewaschen und getrocknet. In diesem Zustande war er das reine Ferrosulfophosphat.

Eigenschaften: Das Ferrosulfophosphat bildet tief schwarz gefärbte Krystallblättchen, welche die Haut, wie Graphit, glänzend grauschwarz färben. Es brennt unter Zurücklassung einer braunen Masse und unter Entwicklung von Schwefligsäureanhydrid, ohne zu schmelzen, und färbt die Flamme des BUNSENSchen Brenners fahlweiss. Beim Glühen über dem Gebläse, unter möglichstem Luftabschluß, zersetzt es sich in Phosphorpentasulfid und Einfachschwefeleisen, welch letzteres im Tiegel zurückbleibt, während sich das erstere verflüchtigt. Es ist unlöslich im Wasser, Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff und Eisessig, ebenso in Salzsäure, zersetzt sich mit Salpetersäure, Königswasser und einem Gemisch von Salpetersäure und Brom, wird von verdünnter Schwefelsäure beim Erhitzen nicht angegriffen und liefert mit konzentrierter Schwefelsäure Schwefligsäureanhydrid. Kali oder Ammoniumhydroxyd wirken auf das Sulfophosphat nicht ein.

Gang der Analyse: Zum Zweck der Analyse wurde die fein zerriebene Substanz mit Salpetersäure und etwas Brom übergossen und das Gemisch längere Zeit sich selbst überlassen. Dann wurde die erhaltene Lösung bis zur Trocknis eingedampft, die trockene Masse mit Wasser und etwas Salzsäure versetzt, darauf die Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt, das erhaltene Baryumsulfat abfiltriert und aus dessen Gewicht der Schwefelgehalt des Präparates bestimmt. Hierauf wurde das überschüssig verwendete Chlorbaryum durch Schwefelsäure entfernt und das Filtrat vom zweiten Baryumsulfat mit Ammoniak übersättigt, wodurch phosphorsaures Eisenoxyd entstand. Dieses wurde durch einen Zusatz von Schwefelammonium in Schwefeleisen und phosphorsaures Ammonium übergeführt. Das Schwefeleisen filtrierte ich ab, wandelte es mit Königswasser in Eisenchlorid um und versetzte dieses mit Ammoniak. Das hierdurch

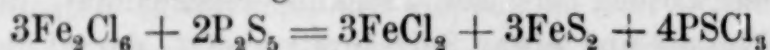
gefällte Eisenhydroxyd wurde durch Glühen in Eisenoxyd übergeführt, aus dessen Menge sich der Eisengehalt der Substanz ergab. Aus dem Filtrat vom Schwefeleisen wurde durch einen Zusatz von Magnesiamischung phosphorsaure Ammoniakmagnesia gefällt, diese durch Glühen in pyrophosphorsaure Magnesia umgewandelt und aus deren Menge der Phosphorgehalt des Sulfophosphats berechnet.

Resultate der Analyse: Die Resultate der Analyse sind in folgender Tabelle übersichtlich zusammengestellt:

1 g Substanz lieferte bei der Analyse:		Gefundene prozentische Zusammensetzung der Substanz:		Nach der Formel $\text{Fe}_3\text{P}_2\text{S}_8$ berechnete prozentische Zusammensetzung der Substanz:
I	II	I	II	
0.4911 g Fe_2O_3	0.4918 g Fe_2O_3	34.38% Fe	34.43% Fe	34.54% Fe
0.4483 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	0.4445 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	12.53% P	12.42% P	12.76% P
3.8276 g BaSO_4	3.8407 g BaSO_4	52.63% S	52.81% S	52.70% S
		99.54%	99.66%	100.00%

8. Über die Bildung von krystallisiertem Eisendisulfid (Schwefelkies) durch Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf wasserfreies Eisenchlorid.

Als ich zum Zweck der Darstellung von Ferrisulfophosphat, $\text{Fe}_3\text{P}_2\text{S}_8$, Phosphorpentasulfid auf wasserfreies Eisenchlorid einwirken liefs, erhielt ich nicht dieses Produkt, sondern neben Thiophosphorylchlorid Eisenchlorür und Schwefelkies; die Reaktion war also nicht im Sinne der Gleichung: $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 + 2\text{P}_2\text{S}_5 = \text{Fe}_2\text{P}_2\text{S}_8 + 2\text{PSCl}_3$, sondern nach der Gleichung:



verlaufen. Ich habe über diesen Prozeß bereits in den *Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft* eine Abhandlung veröffentlicht.¹

Der nach diesem Verfahren gewonnene Schwefelkies bestand aus kleinen, losen Kryställchen, welche einen hohen Glanz und die bekannte messinggelbe Farbe des natürlich vorkommenden Schwefelkieses besaßen.

Am schönsten erhielt ich diese Kryställchen auf folgendem Wege: Ich zerrieb 50 g wasserfreies Eisenchlorid möglichst fein

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 23, 37 ff.

und mengte das Pulver mit 25 g fein gepulvertem Phosphorpentasulfid. Nach der zweiten oben erwähnten Gleichung würden für 50 g Eisenchlorid 22.82 g Phosphorpentasulfid genügt haben. Das innige Gemenge der beiden Substanzen brachte ich in eine tubulierte Glasretorte von ungefähr 100 bis 150 ccm Inhalt, setzte dieselbe in einen eisernen Topf, dessen Gröfse so gewählt war, dafs die Retorte vom Boden, sowie von den Wänden desselben circa 4 cm abstand, schüttete den leeren Raum mit Sand aus und erhitze nun den Topf mit Hilfe eines BUNSENSchen Dreibrenners. Nach Erwärmung des Sandes leitete sich die Reaktion schnell ein, und es begann in reichlicher Menge Thiophosphorylchlorid zu destillieren, welches in einer am Retortenhalse befestigten Vorlage aufgefangen wurde. Sobald die Entwicklung des Thiophosphorylchlorids schwächer zu werden begann, was nach ungefähr 2 Stunden der Fall war, nahm ich die Retorte aus dem Topfe heraus und erhitze sie nunmehr auf einem Drahtnetz so lange mit Hilfe eines Dreibrenners weiter, als die Destillation des Thiophosphorylchlorids vor sich ging. Dies war noch circa 1 Stunde lang der Fall. Darauf liefs ich die Retorte erkalten. An den Wänden derselben befand sich stets etwas Phosphorpentasulfid in Form gelber, durchsichtiger Massen, am Boden aber lag eine grauweifse Substanz, welche mit einer schwarzen Kruste überzogen war. Diese Kruste war um so dicker, je eher das Erhitzen unterbrochen wurde. Es stellte sich heraus, dafs die grauweifse Substanz aus einem innigen Gemenge von Eisenchlorür und Schwefelkieskryställchen, die schwarze Kruste aus unzersetztem Eisenchlorid und Phosphorpentasulfid bestand. An der Berührungsstelle der Kruste und der grauweifsen Masse waren immer besonders reichlich Schwefelkieskryställchen ausgeschieden. Ich zerschlug nun die Retorte, trennte die schwarze Rinde möglichst vollständig von der grauweifsen Masse und behandelte die letztere in einer Porzellschale mit Wasser. Hierin löste sich das Eisenchlorür leicht auf, und es blieben die Schwefelkieskryställchen mit Verunreinigungen gemengt zurück. Um letztere zu entfernen, gofs ich den Inhalt der Schale auf ein Sieb und spülte die Schwefelkieskryställchen durch die Maschen desselben hindurch. Darauf trennte ich die Kryställchen von noch vorhandenen Beimengungen durch wiederholtes Schlämmen. Hierdurch wurde auch das Eisenchlorür entfernt. Schliesslich liefs ich das die Kryställchen benetzende Wasser freiwillig verdunsten. Die Ausbeute an Schwefelkies war bei Beachtung des beschriebenen Verfahrens stets eine gute. Durch das Sieben und

durch den Schlammprozess ging leider eine beträchtliche Menge des Präparates verloren.

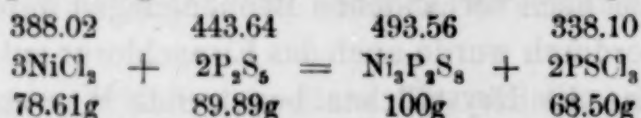
Die nach der angegebenen Methode erhaltenen Schwefelkieskrystalle erweisen sich unter dem Mikroskop als äußerst scharf und ringsum ausgebildet und zeigen auf den Flächen nicht selten Streifung oder auch Ätzfiguren. Sie bilden Pentagondodekaeder oder Würfel oder Kombinationsformen des Pentagondodekaeders mit dem Würfel, wobei entweder das Pentagondodekaeder oder der Würfel vorherrscht, oder Kombinationsformen des Pentagondodekaeders mit dem Oktaeder, wobei wiederum die erste oder die zweite Form vorwaltet. Auch wurde der Würfel in Kombination mit dem Dyakisdodekaeder beobachtet, und sicher ist die Zahl der auftretenden Kombinationsformen hiermit noch nicht erschöpft.

Zwei Analysen der möglichst von fremden Beimengungen befreiten Krystalle ergaben einen Eisengehalt von 46.27%, bzw. von 46.34% und einen Schwefelgehalt von 53.54%, bzw. 53.31%, während der Formel des Eisenkieses, FeS_2 , 46.64% Eisen und 53.36% Schwefel entsprechen.

9. Über das normale Nickelsulfophosphat, $\text{Ni}_3\text{P}_2\text{S}_8$.

Darstellung. Während das normale Mangan- und Ferrosulfophosphat aus Phosphorpentasulfid und dem entsprechenden Metallsulfid gewonnen worden war, stellte ich das normale Nickelsulfophosphat aus dem Nickelchlorid und Phosphorpentasulfid her. Es geschah dies deshalb, weil sich gezeigt hatte, daß das auf nassem Wege bereitete Schwefelnickel sehr leicht durch den Sauerstoff der Luft oxydiert wurde, ferner weil die Einwirkung des Schwefelnickels auf Phosphorpentasulfid nur unvollkommen erfolgte, dem Reaktionsprodukt, trotz der Verwendung eines großen Überschusses von Phosphorpentasulfid, Schwefelnickel beigemischt blieb, und weil das Metallsulfid nicht, wie beim Mangan- und Ferrosulfophosphat, durch Behandeln der Masse mit verdünnter Salzsäure entfernt werden konnte.

Das zur Gewinnung des Nickelsulfophosphats erforderliche wasserfreie Nickelchlorür stellte ich mir durch Erhitzen des wasserhaltigen, krystallisierten Chlornickels dar. Zur Bereitung von 50 g normalem Nickelsulfophosphat wog ich mir, von der Gleichung



ausgehend, die theoretischen Mengen Nickelchlorür und Phosphorpentasulfid, also 39.30 g, bzw. 44.94 g ab und erhitzte das Gemenge

in einer Glasretorte. Hierbei destillierte Thiophosphorylchlorid, aber auch Phosphorpentasulfid ab, ein Beweis, daß die Umsetzung nicht genau nach obiger Gleichung erfolgte, und es hinterblieb schließlich in der Retorte eine schwarze, ungeschmolzene, aus Krystallblättchen bestehende Masse, welche neben Nickelsulfophosphat unzersetztes Chlornickel enthielt. Um sie von letzterem zu befreien, wurde sie mit Wasser, dem Salzsäure zugesetzt worden war, längere Zeit erwärmt, der Rückstand darauf filtriert, gut aus gewaschen und getrocknet. Er bestand nun aus reinem Nickelsulfophosphat.

Eigenschaften: Das normale Nickelsulfophosphat bildet braunschwarze, halb metallisch glänzende Krystallschuppen, welche die Haut braunschwarz färben. Bei Luftzutritt erhitzt, verbrennt es, ohne zu schmelzen, mit fahlweißer Flamme unter Entwicklung von Schwefligsäureanhydrid. Über dem Gebläse bei möglichstem Luftabschluß in einem Porzellantiegel geglüht, zersetzt es sich in Phosphorpentasulfid und Schwefelnickel. Letzteres bleibt im Tiegel in Form von schönen, messinggelben, metallisch glänzenden, kleinen Kryställchen zurück. Das Nickelsulfophosphat ist im Wasser, Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Eisessig, in Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure unlöslich, wird durch Salpetersäure, Königswasser, ebenso durch ein Gemisch von Salpetersäure und Brom zersetzt und liefert, mit konzentrierter Schwefelsäure erhitzt, Schwefligsäureanhydrid. Ammoniumhydroxyd, bezw. Kalilauge werden durch das Nickelsulfophosphat beim Erwärmen grünlich bzw. braun gefärbt.

Gang der Analyse: Das Nickelsulfophosphat wurde in folgender Weise analysiert: Zur Nickel- und Phosphorbestimmung wurde eine Probe mit Natronsalpeter und Natriumkarbonat im Platintiegel eingeschmolzen, die Schmelze mit Wasser ausgelaugt, der Rückstand auf ein Filtrum gebracht und durch Glühen in Nickeloxyd umgewandelt, aus dessen Gewicht sich der Nickelgehalt der Verbindung ergab. Das Filtrat des Rückstandes wurde mit Salzsäure angesäuert, darauf mit Ammoniumhydroxyd übersättigt und dann die Phosphorsäure mit Magnesiamischung gefällt. Aus dem Ammoniummagnesiumphosphat wurde Magnesiumpyrophosphat hergestellt und aus dessen Menge der Phosphorgehalt des Sulfophosphats bestimmt. Zur Ermittlung des Schwefelgehaltes zersetzte ich eine neue Probe der Substanz mit Salpetersäure und Brom, dampfte die Lösung zur Trocknis ab, nahm den Rückstand mit Salzsäure und Wasser auf, fällte aus dieser Lösung darauf mit Chlorbaryum Baryumsulfat und berechnete aus dem Gewicht desselben den Schwefelgehalt der Verbindung.

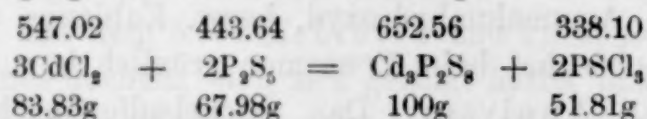
Resultate der Analyse. Die Analyse ergab folgende Resultate:

1 g Substanz lieferte bei der Analyse:		Gefundene prozentische Zusammensetzung der Substanz:		Nach der Formel $\text{Ni}_3\text{P}_2\text{S}_8$ berechnete prozentische Zusammensetzung der Substanz:
I	II	I	II	
0.4570 g NiO	0.4582 g NiO	35.92% Ni	36.01% Ni	35.62% Ni
0.4261 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	0.4290 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	11.91% P	11.99% P	12.55% P
3.7913 g BaSO_4	3.7760 g BaSO_4	52.13% S	51.92% S	51.83% S
		99.96%	99.92%	100.00%

10. Über das normale Cadmiumsulfophosphat, $\text{Cd}_3\text{P}_2\text{S}_8$.

Darstellung: Das normale Cadmiumsulfophosphat wurde von mir durch Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Chlorcadmium und auf Schwefelcadmium gewonnen, wobei sich herausstellte, daß die Verwendung des letzteren Körpers besser, als die Benutzung des ersteren zum Ziele führte.

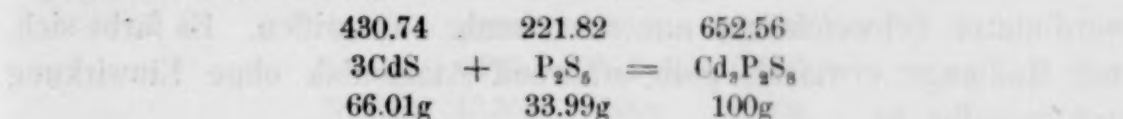
Bei der Darstellung des normalen Cadmiumsulfophosphats aus Chlorcadmium und Phosphorpentasulfid, welche in keiner Weise zu empfehlen ist, ging ich von der Gleichung:



aus und erhitzte zur Gewinnung von 50 g des Präparates 41.92 g wasserfreies Chlorcadmium mit 33.99 g Phosphorpentasulfid in einer Glasretorte. Hierbei destillierte nur wenig Thiophosphorylchlorid, dafür aber eine große Menge Phosphorpentasulfid ab. Die Einwirkung des Chlorcadmiums auf das Phosphorpentasulfid fand also nur teilweise statt. Schließlich blieb in der Retorte eine Masse zurück, welche unten gelb, in den oberen Teilen aber weiß gefärbt aussah. Sie war pulverförmig und nicht geschmolzen. Die gelben Teile, welche etwa die Hälfte der ganzen Masse ausmachten, waren krystallinisch und bestanden, wie durch die Analyse festgestellt wurde, dem Wesen nach aus Cadmiumsulfid. Die oberen weißen Teile setzten sich, wie gleichfalls durch die Analyse ermittelt wurde, aus einem Gemisch von Cadmiumsulfophosphat mit Chlorcadmium zusammen. Ich befaßte mich nicht damit, die letzten beiden Körper von einander zu trennen, sondern versuchte es, das normale Cadmium-

sulfophosphat aus Schwefelcadmium und Phosphorpentasulfid zu bereiten. Hierbei erhielt ich bedeutend bessere Resultate, als bei Anwendung des Chlorcadmiums.

Unter Zugrundelegung der Gleichung:



menge ich zur Gewinnung von 50 g Cadmiumsulfophosphat 33 g Schwefelcadmium mit doppelt soviel Phosphorpentasulfid, als der Rechnung entspricht, also mit 33.99 g, und erhitze das Gemisch in einer Glasretorte. Beim Erwärmen wurde der anfangs gelb gefärbte Inhalt der Retorte weiß, und es destillierte der Überschufs des Phosphorpentasulfids ab. Dies geschah in der Weise, daß sich auf dem festen Gemisch flüssiges Phosphorpentasulfid ansammelte und von hier aus erst verflüchtigte. Als alles überschüssig verwendete Phosphorpentasulfid entfernt war und die in der Retorte befindliche Masse auch auf der Oberfläche rein weiß aussah, hörte ich mit dem Erhitzen auf, ließ die Retorte erkalten und entfernte den Inhalt aus derselben. Bei Betrachtung des Produktes mit der Lupe zeigte sich, daß es noch geringe Mengen Cadmiumsulfid enthielt. Um letzteres zu entfernen, erwärmte ich den erhaltenen Körper vorsichtig mit verdünnter Salzsäure — konzentrierte Salzsäure hätte alles gelöst — brachte darauf den Rückstand auf ein Filtrum, wusch ihn gut aus und trocknete ihn. Er war reines normales Cadmiumsulfophosphat.

Eigenschaften: Das Cadmiumsulfophosphat bildet weiße, glänzende Krystallschuppen, welche sich fettig wie Speckstein anfühlen. Es färbt die Flamme fahlweiß, kommt bei starkem Erhitzen teilweise zum Schmelzen und hinterläßt einen Körper, welcher in der Hitze rot, in der Kälte aber gelb aussieht. Beim Glühen über dem Gebläse unter Luftabschluß zersetzt es sich in Cadmiumsulfid und Phosphorpentasulfid. Diese Eigenschaft erklärt das Auftreten des Cadmiumsulfids bei der Darstellung des Cadmiumsulfophosphats aus Cadmiumchlorid und Phosphorpentasulfid. Es bildet sich hierbei wohl zunächst das Cadmiumsulfophosphat, dieses aber wird dann bei höherer Temperatur in seine Komponenten zersetzt, so daß nur die oberen Teile der Retorte, welche der Hitze weniger ausgesetzt sind, noch unzersetztes Cadmiumsulfophosphat enthalten, die unteren aber dem Wesen nach aus Cadmiumsulfid bestehen. Das Cadmiumsulfophosphat ist unlöslich im Wasser, Alkohol, Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Eisessig, wird beim Erhitzen mit Salzsäure unter

Entwicklung von Schwefelwasserstoff zersetzt, löst sich langsam in erwärmter Salpetersäure, schneller in erhitztem Königswasser, leicht in einem Gemisch von Salpetersäure und Brom, entwickelt, mit konzentrierter Schwefelsäure erhitzt, schweflige Säure und wird von verdünnter Schwefelsäure nur sehr wenig angegriffen. Es färbt sich, mit Kalilauge erwärmt, gelb, während Ammoniak ohne Einwirkung auf dasselbe ist.

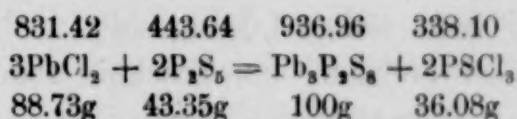
Gang der Analyse: Zum Zweck der Analyse wurde die fein geriebene Substanz in einem ERLLENMEYERSchen Kölbchen mit Wasser, Salpetersäure und Brom behandelt, wobei leicht völlige Lösung eintrat. Die Lösung wurde darauf von dem überschüssig verwendeten Brom durch Erhitzen befreit, dann in ein Becherglas gespült, zur Trocknis eingedampft und der Rückstand mit Wasser und etwas Salzsäure versetzt. Durch eine Probe der so hergestellten Lösung leitete ich Schwefelwasserstoff, filtrierte das hierdurch entstandene Schwefelcadmium auf ein bei 110° getrocknetes und gewogenes Filtrum ab und bestimmte hieraus den Cadmiumgehalt des Präparates. Das Filtrat vom Schwefelcadmium übersättigte ich mit Ammoniumhydroxyd und fällte dann mit Magnesiamischung die Phosphorsäure als Magnesiumammoniumphosphat. Dieses wandelte ich durch Glühen in Magnesiumpyrophosphat um und berechnete aus dem Gewichte desselben den Phosphorgehalt der untersuchten Verbindung. Zu einer neuen Probe der nach obiger Methode bereiteten Lösung fügte ich Chlorbaryum, wodurch die Schwefelsäure als Baryumsulfat gefällt wurde. Dieses filtrierte ich ab und benutzte es zur Bestimmung des Schwefelgehaltes des Cadmiumsulfophosphates.

Resultat der Analyse: Bei der Analyse erhielt ich die in folgender Tabelle zusammengestellten Resultate:

1 g Substanz lieferte bei der Analyse:		Gefundene prozentische Zusammensetzung der Substanz:		Nach der Formel $\text{Cd}_3\text{P}_2\text{S}_8$ berechnete prozentische Zusammensetzung der Substanz:
I	II	I	II	
0.6550 g CdS	0.6542 g CdS	50.91 % Cd	50.85 % Cd	51.31 % Cd
0.3524 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	0.3545 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	9.85 % P	9.91 % P	9.49 % P
2.8342 g BaSO_4	2.8297 g BaSO_4	38.97 % S	38.91 % S	39.20 % S
		99.73 %	99.67 %	100.00 %

11. Über das normale Bleisulfophosphat, $\text{Pb}_3\text{P}_2\text{S}_8$.

Darstellung: Das normale Bleisulfophosphat erhielt ich durch Einwirkung von Chlorblei auf Phosphorpentasulfid nach folgender Gleichung:



Das erforderliche Chlorblei war von mir vorher eingeschmolzen und darauf fein gepulvert worden. Zur Bereitung von 50 g Bleisulfophosphat mengte ich 44.37 g Chlorblei mit 25 g Phosphorpentasulfid, also mit etwas mehr des letzteren Körpers, als die Theorie verlangt. Das Gemenge erhitzte ich in bekannter Weise in einer Glasretorte. Es destillierte hierbei eine reichliche Menge Thiophosphorylchlorid und etwas Phosphorpentasulfid ab, und es blieb in der Retorte ein sandiges, gelbgrün gefärbtes Produkt zurück, welches an den Stellen, an denen die Hitze am meisten gewirkt hatte, halb geschmolzen erschien und an einzelnen Stellen kleine, braune, teilweise auch violett aussehende Kryställchen zeigte. Als ich einen Teil dieser Masse in einem Reagenzglase erhitzte, entwickelte sich noch Thiophosphorylchlorid, ein Beweis, daß die zum Erhitzen der Retorte verwendete Wärme zur völligen Beendigung der Reaktion nicht hinreichend gewesen war. Ich pulverte daher das Produkt, brachte das Pulver in einen Biskuittiegel und erhitzte es über einer Gebläselampe. Hierbei schmolz es unschwer unter Entwicklung eines weißen Rauches zusammen. Als keine Rauchentwicklung mehr stattfand, hörte ich mit dem Erhitzen auf und liefs den Tiegel langsam erkalten. Der Inhalt desselben war jetzt das reine normale Bleisulfophosphat.

Eigenschaften: Das normale Bleisulfophosphat bildet eine radialfaserige Masse, welche Metallglanz besitzt und etwa so wie Antimonium crudum aussieht. Es liefert beim Zerreiben ein grüngelbes Pulver. Es läßt sich in der Flamme eines BUNSENSchen Einbrenners nur schwierig schmelzen, kommt aber leicht über der Flamme eines Gebläses zum Fluß. Es färbt hierbei die Flamme, unter gleichzeitiger Bildung von schwefliger Säure, fahlweiß. Es ist unlöslich im Wasser, Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Eisessig, zersetzt sich beim Erhitzen mit Salzsäure unter Schwefelwasserstoffentwicklung, beim Erwärmen mit Salpetersäure unter Schwefelabscheidung und beim Kochen mit konzentrierter Schwefelsäure unter Bildung von Schwefligsäureanhydrid, löst sich im Königs-

wasser völlig auf, wird von Ammoniak nicht angegriffen, von konzentrierter Kalilauge aber geschwärzt.

Gang der Analyse: Die Analyse wurde folgendermaßen ausgeführt: Ich behandelte die fein gepulverte Substanz mit Königswasser, wobei sehr bald völlige Lösung eintrat. Diese Lösung wurde unter Zusatz von Schwefelsäure zur Trocknis abgedampft und darauf der Überschuss der Schwefelsäure abgeraucht. Das hierdurch erhaltene Bleisulfat brachte ich auf ein bei 120° getrocknetes und gewogenes Filtrum, wusch dieses mit alkoholhaltigem Wasser aus, trocknete es darauf und ermittelte schliesslich aus dessen Menge den Bleigehalt der Substanz. Das Filtrat vom Bleisulfat wurde dann durch Abdampfen vom Alkohol befreit, hierauf mit Ammoniak übersättigt und mit Magnesiamischung versetzt. Die auf diese Weise erzeugte phosphorsaure Ammoniakmagnesia wurde auf ein Filtrum gebracht, durch Glühen in pyrophosphorsaure Magnesia umgewandelt und aus dieser der Phosphorgehalt des Präparats bestimmt. Der Schwefelgehalt des Bleisulfophosphats wurde nicht direkt ermittelt, sondern aus dem Verluste berechnet.

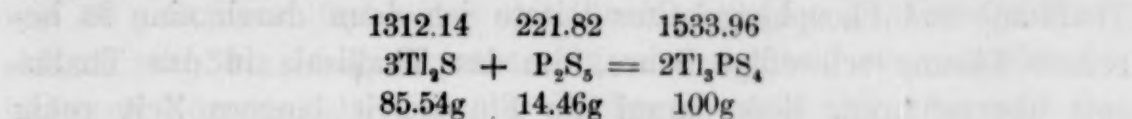
Resultate der Analyse: Die folgende Tabelle erhält die bei der Analyse erhaltenen Resultate:

1 g Substanz lieferte bei der Analyse:		Gefundene prozentische Zusammensetzung der Substanz:		Nach der Formel $\text{Pb}_3\text{P}_2\text{S}_8$ berechnete prozentische Zusammensetzung der Substanz:
I	II	I	II	
0.9742 g PbSO_4	0.9770 g PbSO_4	66.53% Pb	66.72% Pb	66.09% Pb
0.2475 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	0.2435 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	6.92% P	6.81% P	6.61% P
		(26.55% S)	(26.47% S)	27.30% S
		100.00%	100.00%	100.00%

12. Über das normale Thallosulfophosphat, Tl_3PS_4 .

Darstellung: Zur Gewinnung des normalen Thallosulfophosphats erwies sich das Schwefelthallium als besonders geeignet. Dieses wurde in der Weise hergestellt, daß ich eine Thallosulfatlösung mit Schwefelammonium fällte, den schwarzbraunen Niederschlag abfiltrierte, trocknete und dann in einem Porzellantiegel einschmolz. Nach dem Abkühlen wurde die erhaltene, blätterige Masse

gepulvert. Zur Bereitung von 50 g normalem Thallosulfophosphat mengte ich darauf 42.77 g des Pulvers mit 14.46 g Phosphorpentasulfid und erhitzte das Gemisch in einer Retorte. Bei der Berechnung der angegebenen Gewichte war ich von der Gleichung:



ausgegangen und hatte, wie aus derselben ersichtlich ist, doppelt so viel Phosphorpentasulfid verwendet, als nötig gewesen wäre. Während bei der Gewinnung der bisher erwähnten Sulfophosphate die Einwirkung des Sulfids resp. Chlorids auf das Phosphorpentasulfid unmerklich verlief, vollzog sich hier die Reaktion mit solcher Heftigkeit, daß sofort der größte Teil des Retorteninhalts flüssig wurde und ein Teil Phosphorpentasulfid gasförmig durch den Retortenhals entwich. Bei weiterem Erhitzen destillierte der größte Teil des überschüssig verwendeten Phosphorpentasulfids ab, und es blieb in der Retorte eine Flüssigkeit zurück, welche beim Abkühlen zu einer gelben, muschelartig brechenden, amorphen Masse erstarrte. Da eine Probe derselben beim Erhitzen im Reagenzglas noch Phosphorpentasulfid abgab, so wurde die Hauptmasse in einem Porzellantiegel über einem Gebläse längere Zeit erhitzt, darauf der Tiegel in ein vorher hoch erhitztes Sandbad gestellt und langsam erkalten gelassen. Hierdurch erstarrte der Inhalt des Tiegels krystallinisch. Er war das reine Thallosulfophosphat.

Eigenschaften: Das normale Thallosulfophosphat ist ein blätterig krystallinischer Körper von gelber Farbe. Es liefert beim Zerreiben ein ebenso aussehendes Pulver, schmilzt leicht und färbt die Flamme grün. Es ist unlöslich im Wasser, Alkohol, Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Eisessig, zersetzt sich beim Erhitzen mit Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff, löst sich in erwärmter Salpetersäure, ebenso im Königswasser und in einem Gemisch von Salpetersäure und Brom, reduziert konzentrierte Schwefelsäure beim Erhitzen zu Schwefelsäureanhydrid und wird von Ammoniumhydroxyd nicht angegriffen, während es von konzentrierter Kalilauge geschwärzt wird.

Gang der Analyse. Das Thallosulfophosphat analysierte ich wie folgt: Ich spülte die fein gepulverte Substanz in ein ERLÉNMEYERSCHES Kölbchen, übergoss sie mit konzentrierter Salpetersäure und etwas Brom und ließ sie dann eine Stunde lang ruhig stehen. Darauf wurde das überschüssig verwendete Brom durch vorsichtiges

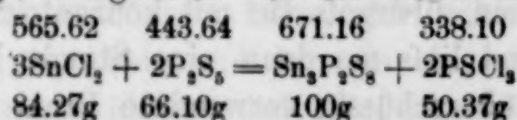
Erwärmen des Kölbchens entfernt, dann dessen Inhalt in ein Becherglas gespült und unter Zusatz von Salzsäure so weit eingedampft, bis eine sirupartige Masse im Glase entstanden war. Diese wurde mit Wasser und etwas Salzsäure versetzt. Zur Bestimmung des Thallium- und Phosphorgehaltes leitete ich dann durch eine so bereitete Lösung schweflige Säure, um das Thallialz in das Thalliosalz überzuführen, liefs darauf die Flüssigkeit längere Zeit ruhig stehen, erhitzte sie dann bis zur völligen Entfernung der schwefligen Säure und versetzte sie hierauf mit Schwefelammonium. Das auf diese Weise gefällte Schwefelthallium wurde auf ein bei 100° getrocknetes und gewogenes Filtrum gebracht und aus der erhaltenen Menge desselben der Thalliumgehalt des Thalliosulfophosphats berechnet. Das Filtrat vom Thalliumsulfid versetzte ich, ohne dafs das Schwefelammonium vorher zerstört worden wäre, mit Magnesiainischung, filtrierte die erhaltene phosphorsaure Ammoniakmagnesia ab, führte sie durch Glühen in pyrophosphorsaure Magnesia über und ermittelte aus deren Menge den Phosphorgehalt des Präparates. Zur Bestimmung des Schwefelgehaltes wurde eine zweite Probe der nach oben angegebenen Methode hergestellten Lösung mit Chlorbaryum versetzt, das Baryumsulfat filtrierte, getrocknet und gewogen und aus dessen Gewicht der Schwefelgehalt des Sulfophosphats berechnet.

Resultate der Analyse: Die Analyse lieferte folgende Resultate:

1 g Substanz lieferte bei der Analyse:		Gefundene prozentische Zusammensetzung der Substanz:		Nach der Formel Tl_3PS_4 berechnete prozentische Zusammensetzung der Substanz:
I	II	I	II	
0.8525 g Tl_2S	0.8610 g Tl_2S	79.01 % Tl	79.80 % Tl	79.28 % Tl
0.1517 g $Mg_2P_2O_7$	0.1532 g $Mg_2P_2O_7$	4.24 % P	4.28 % P	4.04 % P
1.2310 g $BaSO_4$	1.1788 g $BaSO_4$	16.93 % S	16.21 % S	16.68 % S
		100.18 %	100.29 %	100.00 %

13. Über das normale Stannosulfophosphat, $Sn_3P_2S_8$.

Darstellung: Ausgehend von der Gleichung:



stellte ich dieses Sulfophosphat durch Einwirkung von wasserfreiem Zinnchlorür auf Phosphorpentasulfid her. Das hierzu erforderliche Zinnchlorür war aus frisch bereitetem, krystallisiertem Zinnchlorür, $\text{SnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, durch Erhitzen gewonnen worden. Zur Bereitung von 50 g Stannosulfophosphat mischte ich 42.14 g gepulvertes Zinnchlorür mit 35 g Phosphorpentasulfid, also nur mit etwas mehr des letzteren Körpers, als nach der Rechnung notwendig war, und erhitze das Gemenge in bekannter Weise in einer Glasretorte. Nachdem Thiophosphorylchlorid in reichlicher Menge und auch etwas Phosphorpentasulfid abdestilliert war, blieb in der Retorte eine Masse zurück, welche aus neben einander gelagerten Krystallblättchen bestand, die bei der Berührung leicht zu einem sandigen Pulver zerfielen. Sie hatten ungefähr die Farbe des durch Schwefelwasserstoff gefällten Einfachschwefelzinns. Beim Erhitzen einer Probe derselben in einem Reagenzglase bildete sich noch Thiophosphorylchlorid, ein Beweis, daß die Einwirkung des Zinnchlorürs auf das Phosphorpentasulfid noch keine vollständige gewesen war. Es wurde daher die Hauptmasse in einem Biskuittiegel über einer Gebläselampe erhitzt, wobei sich eine Menge eines weißen Rauches bildete und der Inhalt des Tiegels zum Schmelzen kam. Als die Rauchentwicklung aufgehört hatte, wurde das Glühen des Tiegels unterbrochen und letzterer erkalten gelassen. Sein Inhalt war nunmehr das reine normale Stannosulfophosphat.

Eigenschaften: Das Stannosulfophosphat bildet eine bleigrau aussehende, metallisch glänzende Masse. Es zeigt ein strahlig krystallinisches Gefüge und giebt beim Zerreiben ein gelbes Pulver. Es schmilzt in der Flamme eines BUNSENSchen Einbrenners, brennt hierbei mit fahler Flamme und entwickelt gleichzeitig Schwefligsäureanhydrid. Es ist unlöslich im Wasser, Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Eisessig, ebenso in verdünnter Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure. Mit konzentrierter Schwefelsäure erhitzt, zersetzt es sich unter Entwicklung von Schwefligsäureanhydrid, mit Salpetersäure gekocht, unter Bildung roter Dämpfe. Brom, Königswasser, Kali- und Natronlauge, ebenso Ammoniumhydroxyd wirken auf das Stannosulfophosphat gleichfalls zerlegend ein.

Gang der Analyse: Analysiert wurde das Präparat folgendermaßen: Ich pulverte zunächst einen Teil desselben, brachte das Pulver in ein ERLLENMEYERSches Kölbchen und übergoss es dann mit konzentrierter Salpetersäure und Brom. Hierdurch wurde es leicht aufgeschlossen. Nach etwa einer Stunde spülte ich den Inhalt

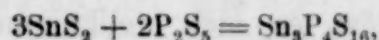
des Kölbchens, welcher noch freies Brom enthielt, in ein Becherglas und übersättigte ihn hierin mit Ammoniak, wobei ein weißer Niederschlag entstand. Nunmehr leitete ich in die Flüssigkeit Schwefelwasserstoff, wobei, bis auf einige schwarze Flocken, völlige Lösung des Niederschlages eintrat und die Flüssigkeit eine gelbe Farbe annahm. Ich versetzte darauf die Lösung mit Schwefelsäure, wodurch Schwefelzinn gefällt wurde. Dieses filtrierte ich ab, trocknete es, wandelte es durch Erhitzen in Zinnsäure um und berechnete aus deren Menge den Zinngehalt des Stannosulfophosphats. Das vom Schwefelzinn befreite Filtrat wurde dann bis zur völligen Entfernung des Schwefelwasserstoffes erhitzt, auf ein mäßiges Volumen eingedampft, dann mit Ammoniak übersättigt und mit Magnesiamischung versetzt. Hierdurch entstand phosphorsaure Ammoniakmagnesia. Diese wurde filtriert, durch Glühen in Magnesiumpyrophosphat umgewandelt und aus deren Menge der Phosphorgehalt der Verbindung ermittelt. Zur Bestimmung des Schwefelgehaltes schloß ich eine neue Probe der fein zerriebenen Substanz mit Natronsalpeter und Soda im Platintiegel auf, zersetzte die Schmelze mit Salpetersäure, dampfte auf dem Wasserbade zur Trocknis ein, filtrierte darauf die entstandene Zinnsäure ab, behandelte das Filtrat mit Salzsäure, dampfte abermals im Wasserbade bis zur Trocknis ein, löste darauf die trockene Masse mit Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure auf und fällte aus dieser Lösung mit Chlorbaryum Baryumsulfat. Letzteres wurde auf einem Filtrum gesammelt, getrocknet, gewogen und zur Bestimmung des Schwefelgehaltes des Stannosulfophosphats benutzt.

Resultat der Analyse: Bei der Analyse wurden die in folgender Tabelle zusammengestellten Resultate gefunden:

1 g Substanz lieferte bei der Analyse:		Gefundene prozentische Zusammensetzung der Substanz:		Nach der Formel $\text{Sn}_3\text{P}_2\text{S}_8$ berechnete prozentische Zusammensetzung der Substanz:
I	II	I	II	
0.6713 g SnO_2	0.6700 g SnO_2	52.82% Sn	52.72% Sn	52.65% Sn
0.3345 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	0.3330 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	9.35% P	9.31% P	9.23% P
2.7580 g BaSO_4	2.7665 g BaSO_4	37.92% S	38.04% S	38.12% S
		100.09%	100.07%	100.00%

14. Versuche zur Darstellung des normalen Stannisulfophosphats, $\text{Sn}_3\text{P}_4\text{S}_{16}$.

Da das Zinnsulfid, SnS_2 , wie das Phosphorpentasulfid das Anhydrid einer Sulfosäure ist, so lag die Vermutung nahe, daß es nicht gelingen würde, ein Stannisulfophosphat zu erhalten. Diese Vermutung wurde durch den Versuch bestätigt. Bei der Einwirkung des Stannisulfids, welches aus einer Lösung von Zinnchlorid durch Schwefelwasserstoff gefällt und darauf getrocknet worden war, auf Phosphorpentasulfid bildete sich nicht Stanni-, sondern Stannosulfophosphat; die Reaktion erfolgte also nicht nach der Gleichung:



sondern vielmehr nach der Gleichung:

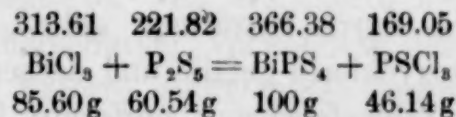


Daß das erhaltene Produkt das Stannosulfophosphat war, bestätigte schon dessen Aussehen, ergab aber auch eine Schwefelgehaltsbestimmung desselben. Diese lieferte 38.57% Schwefel. Theoretisch enthält das Stannosulfophosphat 38.12% dieses Körpers. Das Stannisulfophosphat hätte 51.74% Schwefel ergeben müssen.

Als wasserfreies Zinnchlorid, SnCl_4 , und Zinnbromid, SnBr_4 , mit Phosphorpentasulfid erhitzt wurden, destillierten die ersten beiden Körper ab, ohne auf das Phosphorpentasulfid eingewirkt zu haben.

15. Über das normale Wismutsulfophosphat, BiPS_4 .

Darstellung. Es gelang sehr leicht, das Wismutsulfophosphat durch Einwirkung von Wismutchlorid auf Phosphorpentasulfid nach folgender Gleichung zu erhalten:



Zur Darstellung von 50 g des Präparates wurden 42.80 g fein zerriebenes, wasserfreies Wismuttrichlorid mit 40 g Phosphorpentasulfid, also mit ca. 10 g mehr, als die Rechnung verlangt, gemischt und das Gemenge in einer Retorte erhitzt. Zunächst destillierte hierbei Thiophosphorylchlorid ab, dann verflüchtigte sich das überschüssig angewendete Phosphorpentasulfid, und in der Retorte blieb eine dunkel gefärbte Flüssigkeit zurück, welche beim Abkühlen zu einer grauen Masse, dem reinen Wismutsulfophosphat, erstarrte.

Eigenschaften: Das Wismutsulfophosphat bildet eine kristallinische Masse von schwarzgrauer Farbe, besitzt einen blätterigen Bruch und hat etwa das Aussehen des Antimonium crudum. Es liefert beim Zerreiben ein Pulver, welches die Farbe des roten Phosphors besitzt. In der Flamme eines BUNSENSchen Brenners

schmilzt es zunächst und verbrennt dann unter Entwicklung von schwefliger Säure mit fahler Flamme. Es ist unlöslich im Wasser, Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Eisessig und verdünnter Schwefelsäure, zersetzt sich beim Kochen mit Salzsäure unter Schwefelwasserstoffentwicklung, beim Kochen mit konzentrierter Schwefelsäure unter Erzeugung von schwefliger Säure, in Salpetersäure unter Bildung roter Dämpfe und im Königswasser unter Schwefelabscheidung. Im Wasser suspendiert und mit Brom und Salpetersäure versetzt, löst es sich vollkommen auf. Kalilauge, Natronlauge und Ammoniak wirken auf das Wismutsulfophosphat gleichfalls zersetzend ein.

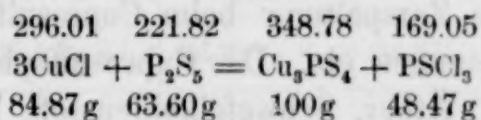
Gang der Analyse: Zum Zweck der Analyse wurde die fein gepulverte Substanz in ein ERLÉNMEYERSCHES Kölbchen gespült, mit Salpetersäure und Brom übergossen und nunmehr zwölf Stunden lang sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit wurde das Kölbchen auf dem Wasserbade erwärmt, wobei unter Verflüchtigung des überschüssig verwendeten Broms völlige Lösung der Substanz eintrat. Die Lösung wurde darauf in ein Becherglas gespült und zur Entfernung der Salpetersäure im Wasserbade unter Salzsäurezusatz zur Trocknis abgedampft. Dann löste ich die trockene Masse unter Zusatz von Salzsäure wieder in Wasser auf und übergoss die Lösung mit frisch bereitetem, starkem Schwefelwasserstoffwasser. Hierdurch bildete sich Schwefelwismut. Dieses wurde abfiltriert, vom Filtrum in ein Becherglas gespült, mit Salzsäure, zuletzt unter Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure, durch Erwärmen gelöst, aus dieser Lösung durch Wasser Wismutoxychlorid gefällt und dessen Gewicht bestimmt. Aus dem Filtrat von Schwefelwismut entfernte ich darauf zunächst den Schwefelwasserstoff durch Erwärmen der Flüssigkeit, fällte dann die Schwefelsäure durch Chlorbaryum, filtrierte das entstandene Baryumsulfat ab und benutzte dessen Gewicht zur Bestimmung des Schwefelgehaltes des Sulfophosphats. Darauf wurde aus dem Filtrat vom schwefelsauren Baryt der Überschuss des Chlorbaryums durch Schwefelsäure herausgeschafft, das zweite Baryumsulfat abfiltriert, das Filtrat mit Ammoniak übersättigt und nunmehr die Phosphorsäure mit Magnesiamischung als Ammoniummagnesiumphosphat gefällt und als Magnesiumpyrophosphat bestimmt. Aus der Menge derselben stellte ich den Phosphorgehalt des Präparates fest.

Resultate der Analyse: Die Resultate, welche bei der Analyse erzielt wurden, waren folgende:

1 g Substanz lieferte bei der Analyse:		Gefundene prozentische Zusammensetzung der Substanz:		Nach der Formel BiPS_4 berechnete prozentische Zusammensetzung der Substanz:
I	II	I	II	
0.7050 g BiOCl	0.7093 g BiOCl	56.52% Bi	56.86% Bi	56.64% Bi
0.3012 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	0.3025 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	8.42% P	8.45% P	8.45% P
2.5225 g BaSO_4	2.5123 g BaSO_4	34.68% S	34.54% S	34.91% S
		99.62%	99.85%	100.00%

16. Über das normale Cuprosulfophosphat, Cu_3PS_4 .

Darstellung: Wie das Wismutsulfophosphat wurde auch das Cuprosulfophosphat aus dem Metallchlorid und Phosphorpentasulfid gewonnen. Die zur Herstellung des Präparates nötigen Gewichtsmengen berechnete ich mir aus folgender Gleichung:



Zur Bereitung von 50 g des Sulfophosphats nahm ich 42.44 g Kupferchlorür und doppelt so viel Phosphorpentasulfid, als die Theorie verlangt, nämlich 63.60 g, und erhitze das Gemisch in bekannter Weise in einer Glasretorte. Es destillierte hierbei Thiophosphorylchlorid und das überschüssig verwendete Phosphorpentasulfid ab, und es blieb in der Retorte sofort reines Cuprosulfophosphat zurück. Es zeigte an der Oberfläche, und da, wo es mit dem Glase in Berührung gewesen war, eine geringe Menge schwarzer Teile. Diese wurden durch Abschaben entfernt.

Eigenschaften: Das Cuprosulfophosphat bildet ein gelbbraunes Pulver, welches sich sandig anfühlt und aus äußerst kleinen Kryställchen besteht, Kryställchen, welche so klein sind, daß sie weder mit bloßem Auge, noch mit einer Lupe, sondern nur mit einem Mikroskop als solche erkannt werden können. Es verbrennt in einem offenen Porzellantiegel erhitzt, mit fahler Flamme unter Entwicklung von schwefliger Säure, Erzeugung eines weißen Rauches und unter Zurücklassung eines rotbraun gefärbten Körpers. Erhitzt man es in einem Porzellantiegel längere Zeit über einem Gebläse — es ist hierzu sehr starke Hitze erforderlich —, so wandelt es sich in diamantglänzende, schwarze Kryställchen um, welche äußerst

scharf begrenzte Ebenen zeigen, und die an den Kanten unter dem Mikroskop rot durchsichtig erscheinen. Sie liefern beim Zerreiben ein rotes Pulver vom Aussehen des rotes Phosphors. Zwei Analysen dieser Kryställchen ergaben: 66.54% bzw. 66.58% Kupfer, 4.67% bzw. 4.64% Phosphor und 29.40% bzw. 29.36% Schwefel. Da das normale Cuprosulfophosphat 54.45% Kupfer, 8.88% Phosphor und 36.67% Schwefel enthält, so ist ersichtlich, daß sich durch das Glühen der Kupfergehalt erhöht, der Phosphor- und Schwefelgehalt aber vermindert hatte; es war also Phosphorpentasulfid entwichen und die Zersetzung im Sinne der Gleichung: $2\text{Cu}_3\text{PS}_4 = 3\text{Cu}_2\text{S} + \text{P}_2\text{S}_5$ erfolgt. Es gelang durch die Hitze eines Gebläses nicht, sämtliches Phosphorpentasulfid zu verflüchtigen und reines Halbschwefelkupfer als Rückstand zu erhalten. Eine ähnliche Zersetzung des Sulfophosphats in das Metallsulfid und Phosphorpentasulfid war schon bei dem Sulfophosphat des Mangans, Eisens und Nickels, vor allem aber beim Zinksulfophosphat beobachtet worden. Während sich diese aber ziemlich leicht und vollkommen in ihre Komponenten zersetzten, trat die Zerspaltung beim Cuprosulfophosphat nur sehr schwer und unvollkommen ein. Das Cuprosulfophosphat ist unlöslich im Wasser, Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Eisessig, ebenso in Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure, zersetzt sich beim Kochen mit verdünnter und konzentrierter Salpetersäure unter Entwicklung roter Dämpfe, ebenso beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure unter Bildung von schwefliger Säure, desgleichen im Königswasser und in einem Gemisch von Salpetersäure und Brom. Kali, Natron und Ammoniak wirken auf das Cuprosulfophosphat nicht ein.

Gang der Analyse: Die Analyse wurde in der Weise ausgeführt, daß die Substanz im Wasser suspendiert und mit Salpetersäure und Brom übergossen wurde. Nachdem das Gemisch zwölf Stunden lang sich selbst überlassen worden war, wurde dasselbe erwärmt. Hierbei verflüchtigte sich das überschüssig verwendete Brom, und es trat völlige Lösung ein. Die Flüssigkeit wurde nun auf dem Wasserbade zur Trocknis eingedampft, die trockene Masse durch Wasser, unter Zusatz von etwas Salzsäure, in Lösung gebracht und aus dieser Lösung die Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt, das Baryumsulfat abfiltriert, getrocknet und gewogen und aus dessen Menge der Schwefelgehalt des Präparates berechnet. Aus dem Filtrat vom Baryumsulfat wurde der Überschuss des Chlorbaryums durch Schwefelsäure entfernt und in das Filtrat vom zweiten Baryum-

sulfat zur Fällung des Kupfers Schwefelwasserstoff geleitet. Das Kupfer wurde schliesslich als Halbschwefelkupfer bestimmt. Aus dem vom Kupfer befreiten Filtrat wurde die Phosphorsäure, nach Übersättigen desselben mit Ammoniak, mit Magnesiamischung gefällt, das entstandene Ammoniummagnesiumphosphat in bekannter Weise in Magnesiumpyrophosphat übergeführt und aus dessen Gewicht der Phosphorgehalt des Cuprosulfophosphats ermittelt.

Resultate der Analyse: Bei der Analyse wurden folgende Resultate erhalten:

1 g Substanz lieferte bei der Analyse:		Gefundene prozentische Zusammensetzung der Substanz:		Nach der Formel Cu_3PS_4 berechnete prozentische Zusammensetzung der Substanz:
I	II	I	II	
0.6792 g Cu_2S	0.6784 g Cu_2S	54.22% Cu	54.16% Cu	54.45%
0.3223 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	0.3263 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	9.01% P	9.12% P	8.88%
2.6895 g BaSO_4	2.6815 g BaSO_4	36.98% S	36.87% S	36.67%
		100.21%	100.15%	100.00%

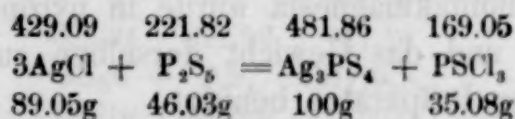
17. Versuche zur Darstellung des Cuprisulfophosphats, $\text{Cu}_3\text{P}_2\text{S}_8$.

Ich versuchte, das Cuprisulfophosphat sowohl aus Kupferchlorid, als auch aus Kupfersulfid und Phosphorpentasulfid darzustellen, aber weder der eine noch der andere Weg führte zum gewünschten Ziel. In beiden Fällen entstand Cuprosulfophosphat. Es konnte auch nicht anders sein, denn das Cuprichlorid zersetzt sich beim Erhitzen in Cuprochlorid und Chlor, das Cuprisulfid aber in Cuprosulfid und Schwefel.

Dafs das entstandene Produkt das Cuprosulfophosphat war, zeigte schon dessen Farbe, es wurde dies aber noch durch eine Schwefelbestimmung nachgewiesen. Diese ergab, dafs der Körper 36.89% Schwefel enthielt. Dem Cuprisulfophosphat entspricht aber ein Gehalt von 50.39% Schwefel, während das Cuprosulfophosphat theoretisch 36.67 % Schwefel enthält.

18. Über das normale Silbersulfophosphat, Ag_3PS_4 .

Darstellung: Das normale Silbersulfophosphat gewann ich durch Einwirkung von Chlorsilber auf Phosphorpentasulfid entsprechend der Gleichung:



Zur Herstellung von 50 g Silbersulfophosphat erhitzte ich 44.53 g fein zerriebenes Chlorsilber in einer Glasretorte mit doppelt soviel Phosphorpentasulfid, als der Berechnung nach nötig gewesen wäre, d. i. mit 46.03 g. Es destillierte hierbei Thiophosphorylchlorid und das überschüssig angewendete Phosphorpentasulfid ab, und in der Retorte blieb sofort reines Silbersulfophosphat zurück.

Eigenschaften: Das normale Silbersulfophosphat sieht dem Stangenschwefel zum Verwechseln ähnlich, zeigt ein mit der Lupe deutlich erkennbares krystallinisches Gefüge, liefert ein schwefelgelbes Pulver, schmilzt ziemlich leicht und erstarrt dann, je nach der Länge des Erhitzens, zu einer orangeroten oder grauschwarzen Masse, welch' letztere beim Zerreiben auch ein gelbes Pulver liefert. Es färbt die Flamme eines BUNSENSchen Brenners fahl weißgelb und entwickelt beim Erhitzen den Geruch nach schwefliger Säure. Es ist unlöslich im Wasser, Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Eisessig, ebenso in Salzsäure, verdünnter Schwefelsäure und Salpetersäure, wird beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure unter Entwicklung von schwefliger Säure, in Königswasser unter Abscheidung von Chlorsilber zersetzt und schwärzt sich beim Kochen mit konzentrierter Kalilauge.

Gang der Analyse: Die Analyse führte ich folgendermaßen aus: Ich spülte die fein gepulverte Masse in ein ERLÉNMEYERSches Kölbchen, übergoss sie mit konzentrierter Salpetersäure und fügte darauf Salzsäure hinzu. Nun erhitzte ich das Kölbchen so lange, bis die gelbe Masse durch eine völlig weiße, welche aus Chlorsilber bestand, ersetzt war. Die Zersetzung erfolgte ziemlich leicht. Ich filtrierte darauf das Chlorsilber ab und bestimmte aus dem Gewicht desselben den Silbergehalt des Präparates. Das Filtrat vom Chlorsilber dampfte ich zur Entfernung der überschüssig verwendeten Salpetersäure zur Trocknis ein, versetzte die trockene Masse mit Wasser und etwas Salzsäure und fällte dann die in der Lösung enthaltene Schwefelsäure mit Chlorbaryum. Aus dem erhaltenen Baryumsulfat wurde der Schwefelgehalt des Sulfophosphats berechnet. Ich entfernte darauf aus dem Filtrat vom Baryumsulfat den Überschuss des Chlorbaryums durch Schwefelsäure, filtrierte vom zweiten Baryumsulfat ab, übersättigte das Filtrat davon mit Ammoniak und fällte die Phosphorsäure mit Magnesiamischung. Die hierdurch gewonnene phosphorsaure Ammoniakmagnesia wurde in pyrophosphorsaure Magnesia umgewandelt und das Gewicht derselben zur Berechnung des Phosphorgehalts des Präparates benutzt.

Resultate der Analyse: Die nach der eben beschriebenen Methode analysierte Substanz lieferte die in untenstehender Tabelle übersichtlich zusammengestellten Resultate:

1 g Substanz lieferte bei der Analyse:		Gefundene prozentische Zusammensetzung der Substanz:		Nach der Formel Ag_3PS_4 berechnete prozentische Zusammensetzung der Substanz:
I	II	I	II	
0.8978 g AgCl	0.8960 g AgCl	67.58% Ag	67.44% Ag	67.03% Ag
0.2205 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	0.2232 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	6.17% P	6.24% P	6.42% P
1.8858 g BaSO_4	1.8815 g BaSO_4	25.93% S	25.87% S	26.55% S
		99.68%	99.55%	100.00%

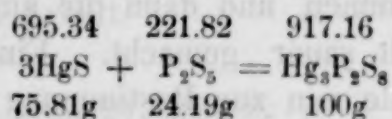
19. Versuche zur Darstellung des Merkurosulfophosphats, Hg_3PS_4 .

Diese Verbindung herzustellen, gelang mir nicht. Als ich Quecksilberchlorür auf Phosphorpentasulfid einwirken liefs, überzog sich die Glasretorte, in welcher die Operation vorgenommen wurde, sehr bald mit einem schwarzgrauen Beschlag, welcher aus Quecksilber bestand; es destillierte Thiophosphorylchlorid ab, und es blieb rotes Merkurisulfophosphat in der Retorte zurück. Die Reaktion verlief also nicht, wie zunächst angenommen worden war, nach der Gleichung: $3\text{HgCl} + \text{P}_2\text{S}_5 = \text{Hg}_3\text{PS}_4 + \text{PSCl}_3$, sondern vielmehr nach der Gleichung: $6\text{HgCl} + 2\text{P}_2\text{S}_5 = 3\text{Hg} + \text{Hg}_3\text{P}_2\text{S}_8 + 2\text{PSCl}_3$.

Da ein Halbschwefelquecksilber, Hg_2S , nicht existiert, so mußte von dem Versuche der Darstellung des Merkurosulfophosphats aus diesem Körper und Phosphorpentasulfid abgesehen werden.

20. Über das normale Merkurisulfophosphat, $\text{Hg}_3\text{P}_2\text{S}_8$.

Darstellung: Die Bemühungen, das Merkurisulfophosphat aus Quecksilberchlorid und Phosphorpentasulfid herzustellen, führten zu keinem günstigen Ergebnisse; schnell und sicher kam ich aber zu dem gewünschten Resultate, als ich zur Gewinnung des Präparates statt des Quecksilberchlorids Quecksilbersulfid verwendete. Das Quecksilbersulfid bereitete ich mir in der Weise, dafs ich durch eine heifse Quecksilberchloridlösung Schwefelwasserstoff leitete, den erhaltenen schwarzen Niederschlag abfiltrierte, trocknete und dann zur Entfernung sämtlichen Wassers glühte. Zur Herstellung von 50 g Merkurisulfophosphat mengte ich, von der Gleichung



ausgehend, 37.91 g des gepulverten schwarzen Quecksilbersulfids mit doppelt so viel Phosphorpentasulfid, als nach der Rechnung nötig war, also mit 24.19 g, und erhitzte das Gemisch. Dieses schmolz hierbei bald zusammen und kochte dann, wobei der Überschuss des Phosphorpentasulfids abdestillierte und die Masse immer dicker wurde. Als sich kein Phosphorpentasulfid mehr verflüchtigte und der Rückstand der Retorte ziemlich fest geworden war, hörte ich mit dem Erhitzen auf und liefs die Retorte erkalten. Der Rückstand zeigte ein körnig krystallinisches Gefüge und eine dunkle Färbung. Er roch stark nach Schwefelwasserstoff und enthielt noch ungebundenes Phosphorpentasulfid. Um letzteres zu entfernen, erhitzte ich ihn in einem Glasrohr aus schwer schmelzbarem Glase mit Hülfe eines BUNSENSchen Dreibrenners. Hierbei destillierte neben Phosphorpentasulfid ein Teil der Masse über und setzte sich in roten Krusten an der Glaswandung fest. Diese Krusten waren das reine Merkurisulfophosphat, welches ich der Analyse unterwarf.

Eigenschaften: Das Merkurisulfophosphat bildet eine krystallinische Masse vom Aussehen des Kaliumbichromats. Es liefert beim Zerreiben ein rotgelbes Pulver, welches sehr lichtempfindlich ist und bei Belichtung bald braun und schliesslich schwarz wird. Es färbt die Flamme des BUNSENSchen Brenners fahlweifs und läfst sich leicht übersublimieren. Wasser, Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Eisessig, Salzsäure, Salpetersäure und verdünnte Schwefelsäure lösen es nicht. Konzentrierte Salpetersäure und Königswasser sind ohne Einwirkung auf dasselbe. Ein Gemisch von Salpetersäure und Brom löst es schnell auf. Beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure entwickelt es schweflige Säure. Ammoniak greift dasselbe nicht an, während starke Kalilauge eine Schwarzfärbung herbeiführt.

Gang der Analyse: Zum Zweck der Analyse wurde die fein gepulverte Substanz in ein ERLNMEYERSches Kölbchen gespült, mit Salpetersäure und etwas Brom übergossen und darauf das Ganze eine Stunde lang sich selbst überlassen. Hierbei trat völlige Lösung ein. Nunmehr wurde das überschüssig verwendete Brom durch vorsichtiges Erwärmen des Kölbchens entfernt, der Salpetersäureüberschuss aber nicht abgedampft, weil hierdurch eine Verflüchtigung von Quecksilbersalzen herbeigeführt worden wäre, sondern dieser mit Ammoniak hinweggenommen und dann die ammoniakalische Lösung mit Salzsäure schwach sauer gemacht. Eine Probe der so hergestellten Lösung wurde nun zur Bestimmung des Quecksilbers und

Phosphors, eine zweite zur Bestimmung des Schwefels verwendet. Zur Quecksilber- und Phosphorbestimmung wurde durch die erste Probe Schwefelwasserstoff geleitet, das hierdurch gefällte Schwefelquecksilber auf ein bei 100° getrocknetes und gewogenes Filtrum gebracht und aus dem so erhaltenen Quecksilbersulfid die Menge des im Sulfophosphat enthaltenen Quecksilbers festgestellt. Aus dem Filtrat vom Schwefelquecksilber wurde darauf mit Ammoniak und Magnesiamischung phosphorsaure Ammoniakmagnesia gefällt, diese filtriert und getrocknet, dann durch Glühen in Magnesiumpyrophosphat umgewandelt und aus dessen Gewicht der Phosphorgehalt des Präparates berechnet. Zur Schwefelbestimmung wurde die zweite Probe der Lösung mit heißer Chlorbaryumlösung versetzt, der hierdurch entstandene schwefelsaure Baryt auf ein Filtrum gebracht, getrocknet und gewogen und aus der Menge desselben der Schwefelgehalt des Merkurisulfophosphats festgestellt.

Resultate der Analyse: In folgender Tabelle sind die bei der Analyse erhaltenen Resultate zusammengestellt:

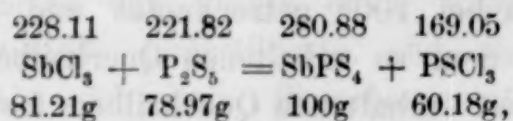
1 g Substanz lieferte bei der Analyse:		Gefundene prozentische Zusammensetzung der Substanz:		Nach der Formel $\text{Hg}_3\text{P}_2\text{S}_8$ berechnete prozentische Zusammensetzung der Substanz:
I	II	I	II	
0.7625 g HgS	0.7653 g HgS	65.73% Hg	65.97% Hg	65.35% Hg
0.2280 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	0.2225 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	6.37% P	6.22% P	6.75% P
2.0210 g BaSO_4	2.0110 g BaSO_4	27.79% S	27.65% S	27.89% S
		99.89%	99.84%	99.99%

21. Über das normale Antimonsulfophosphat, SbPS_4 .

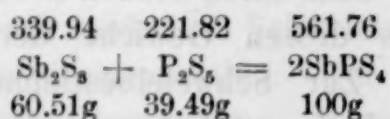
Das Antimonsulfophosphat war das erste normale Sulfophosphat, welches mir darzustellen gelang. Dieser Erfolg ermutigte mich, die Darstellung auch anderer Sulfophosphate zu versuchen. Ich habe die Gewinnung, die Eigenschaften und die Art der Analyse dieses Körpers bereits 1891 in den *Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft* beschrieben¹ und gebe hier nur der Vollständigkeit wegen einen Auszug der damaligen Arbeit.

¹ Ber. deutsch. chem. Ges., 24, 3886 ff.

Ich gewann das Antimonsulfophosphat in doppelter Weise, einmal durch Einwirkung von Antimontrichlorid auf Phosphorpentasulfid nach der Gleichung:



das andere Mal aus Antimontrisulfid und Phosphorpentasulfid nach der Gleichung:



Bei der Darstellung des Antimonsulfophosphats nach der ersten Methode nahm ich zur Gewinnung von ungefähr 50 g des fertigen Präparates 80 g Antimontrichlorid und 40 g Phosphorpentasulfid, vom Antimontrichlorid also etwa doppelt so viel, als die nach der ersten Gleichung berechnete Menge beträgt — bei der Bereitung der übrigen Sulfophosphate war stets das Phosphorpentasulfid im Überschufs verwendet worden — und erhitze das in eine Glasretorte geschüttete Gemisch in der früher näher beschriebenen Weise. Hierbei destillierte Thiophosphorylchlorid und das überschüssig verwendete Antimontrichlorid ab, und es blieb zunächst eine hell gefärbte Masse in der Retorte zurück, welche bei höherer Hitze zu einer braunen Flüssigkeit zusammenschmolz, die beim Abkühlen krystallinisch erstarrte. Diese Masse war das Antimonsulfophosphat. Setzte ich nach dem Einschmelzen des Antimonsulfophosphats das Erhitzen längere Zeit fort, so trat eine Zersetzung des Präparates ein, und es destillierte zum Teil Phosphorpentasulfid ab, während in der Retorte ein Produkt zurückblieb, welches bei der Abkühlung zu einer rubinroten, amorphen Masse erstarrte.

Bei der Bereitung des Antimonsulfophosphats aus Antimontrisulfid und Phosphorpentasulfid nahm ich zur Gewinnung von 50 g des Präparates 30.26 g gepulvertes Schwefelantimon, sogenanntes Antimonium crudum, und 39.49 g gleichfalls gepulvertes Phosphorpentasulfid, also von letzterem doppelt so viel, als die nach obiger Gleichung berechnete Menge beträgt, mischte die beiden Substanzen in einer Glasretorte und erwärmte letztere in der früher genau beschriebenen Weise. Sobald das überschüssig verwendete Phosphorpentasulfid abdestilliert war und sich im Halse und an den oberen Teilen der Retorte abgesetzt hatte, unterbrach ich das Erhitzen. Der in der

Retorte zurückgebliebene Rückstand bildete das reine normale Antimonsulfophosphat.

Eigenschaften: Das Antimonsulfophosphat ist ein fester Körper, welcher aus radial angeordneten, oft zentimeterlangen Fasern besteht, die schwefelgelb gefärbt sind und starken Seidenglanz besitzen. Er bildet beim Zerreiben eine strohartig aussehende, verfilzte Masse, die etwas nach Schwefelwasserstoff riecht, unlöslich im Wasser, Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Salzsäure, verdünnter Schwefelsäure, Benzol und Eisessig ist und sich beim Kochen mit starker Salpetersäure, mit Königswasser und konzentrierter Schwefelsäure, ebenso mit Kali- und Natronlauge, sowie mit Ammoniak zersetzt. Es verbrennt, an der Luft erhitzt, mit fahler Flamme.

Gang der Analyse: Das Antimonsulfophosphat wurde in der Weise analysiert, daß in einer Probe das Antimon und der Schwefel, in einer zweiten der Phosphor bestimmt wurde. Für die ersten Bestimmungen wurde die fein zerriebene Substanz mit Wasser in ein ERLÉNMEYERSCHES Kölbchen gespült, zu derselben etwas Weinsäure gesetzt, darauf Salpetersäure und Brom hinzugefügt und dann das Kölbchen 12 Stunden lang sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit wurde das Kölbchen erwärmt, wobei völlige Lösung der Substanz eintrat. Die Lösung wurde darauf vorsichtig bis zur Trocknis abgedampft, die trockene Masse unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure wieder in Lösung gebracht und aus dieser mit Chlorbaryum die Schwefelsäure abgeschieden. Aus dem erhaltenen Baryumsulfat ergab sich der Schwefelgehalt des Präparates. Darauf wurde das überschüssig verwendete Chlorbaryum aus dem Filtrate durch Schwefelsäure entfernt, dann das Antimon mit Hülfe von Schwefelwasserstoff gefällt und schließlich im Kohlensäurestrom als Antimontrisulfid bestimmt. Aus dem Gewichte desselben wurde der Antimongehalt des Antimonsulfophosphats ermittelt. Zur Feststellung des Phosphorgehaltes wurde eine zweite Probe, ohne Zusatz von Weinsäure, nur unter Verwendung von Salpetersäure und Brom, zersetzt, um später die Bildung von basisch weinsaurer Magnesia zu verhindern, darauf durch die Flüssigkeit, welche Antimonoxyd resp. Antimonsäure ausgeschieden enthielt, Schwefelwasserstoff geleitet, das so erhaltene Schwefelantimon abfiltriert, aus dem Filtrate der Schwefelwasserstoff durch Abdampfen entfernt, dann die Phosphorsäure als Ammoniummagnesiumphosphat gefällt und als Magnesiumpyrophosphat bestimmt. Aus dem Gewicht des letzteren wurde der Phosphorgehalt des Präparats berechnet.

Resultate der Analyse: Für jede Analyse wurde stets genau 1 g Substanz verwendet. Bei der Untersuchung zweier aus Antimontrichlorid und Phosphorpentasulfid dargestellten Präparate wurden gefunden:

- I. 0.5869 g Sb_2S_3 , 0.4061 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, 3.3427 g BaSO_4 und
 II. 0.6094 g Sb_2S_3 , 0.3889 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, 3.2909 g BaSO_4 .

Die Analysen zweier aus Antimontrisulfid und Phosphorpentasulfid gewonnenen Produkte lieferten:

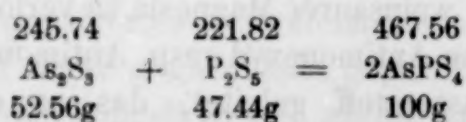
- III. 0.5955 g Sb_2S_3 , 0.3814 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, 3.3760 g BaSO_4 und
 IV. 0.6113 g Sb_2S_3 , 0.4011 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, 3.3178 g BaSO_4 .

Hieraus berechnen sich die in folgender Tabelle übersichtlich zusammengestellten Resultate:

Gefundene prozentische Zusammensetzung				Nach der Formel SbPS ₄ berech- nete prozentische Zusammensetzung der Substanz:
zweier aus SbCl ₃ und P ₂ S ₅ dargestellten Präparate		zweier aus Sb ₂ S ₃ und P ₂ S ₅ dargestellten Präparate		
I	II	I	II	
42.12% Sb	43.73% Sb	42.73% Sb	43.87% Sb	43.44%
11.35% P	10.87% P	10.66% P	11.21% P	11.02%
45.96% S	45.25% S	46.32% S	45.62% S	45.54%
99.43%	99.85%	99.71%	100.70%	100.00%

22. Über das normale Arsensulfophosphat, AsPS_4 .

Darstellung: Der Umstand, daß das Arsenrichlorid sehr flüchtig ist, legte den Gedanken nahe, zur Darstellung des normalen Arsensulfophosphats nicht das Arsenrichlorid, sondern das Arsen-trisulfid zu verwenden. Dieses bereitete ich mir durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine mit Salzsäure versetzte Lösung von arsenigsaurem Natron. Bei Gewinnung des Präparates ging ich von der Gleichung:



aus und mischte zur Herstellung von 50 g Arsensulfophosphat 26.28 g völlig trockenes Arsen-trisulfid mit doppelt so viel Phosphorpentasulfid, als der Berechnung nach nötig war, d. i. mit 47.44 g, und erhitze das Gemisch in einer Glasretorte. Es schmolz darin sehr bald zu einer braun gefärbten Flüssigkeit zusammen. Darauf verflüchtigte

sich das überschüssig angewendete Phosphorpentasulfid, gleichzeitig ging aber auch ein Teil des entstandenen Arsensulfophosphats mit über. Als ich annehmen konnte, daß das überschüssig zugesetzte Phosphorpentasulfid vollständig abdestilliert war, hörte ich mit dem Erhitzen auf und liefs die Retorte erkalten. Der Inhalt derselben erstarrte sehr bald zu einer gelbgrün gefärbten, amorphen Masse von muscheligem Bruch. Als ich dieselbe in einem Porzellantiegel umschmolz und dann in einem vorher hoch erhitzten Sandbade sehr langsam abkühlen liefs, erhielt ich sie in krystallinischer Form. Sie war das reine normale Arsensulfophosphat.

Eigenschaften: Das normale Arsensulfophosphat besitzt eine radialfaserige Textur und eine gelbgrüne Farbe. Es schmilzt sehr leicht und läßt sich überdestillieren, wobei es zu einer durchsichtigen, bernsteingelb gefärbten Masse erstarrt. Es giebt beim Zerreiben ein gelbes Pulver und verbrennt unter Entwicklung eines weissen Rauches mit fahler Flamme. Es ist unlöslich im Wasser, Alkohol, Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Eisessig und Salzsäure, wird aber durch erwärmte Salpetersäure und Königswasser, ebenso durch ein Gemisch von Salpetersäure und Brom, desgleichen von Ammoniumhydroxyd und Kalilauge gelöst, liefert mit verdünnter Schwefelsäure Schwefelwasserstoff und giebt, mit konzentrierter Schwefelsäure erwärmt, Schwefligsäureanhydrid.

Gang der Analyse: Zum Zweck der Analyse wurde die fein gepulverte Substanz in ein ERLNMEYERSCHES Kölbchen gespült und mit Salpetersäure und Brom übergossen. Hierbei ging sie leicht in Lösung. Darauf wurde das überschüssig angewendete Brom durch Erhitzen vertrieben, dann die Flüssigkeit zur Trocknis abgedampft und die trockene Masse wieder mit Wasser und etwas Salzsäure in Lösung gebracht. Eine Probe der so hergestellten Lösung wurde zur Arsen- und Phosphorbestimmung, eine zweite zur Schwefelbestimmung benutzt. Zur Arsen- und Phosphorbestimmung wurde durch die Flüssigkeit zunächst Schwefligsäureanhydrid geleitet, um die in Lösung befindliche Arsensäure zu arseniger Säure zu reduzieren; dann wurde die Flüssigkeit bis zur völligen Verflüchtigung der überschüssig verwendeten schwefligen Säure erhitzt. Darauf fällte ich aus derselben mit Schwefelwasserstoff Schwefelarsen. Dieses wurde abfiltriert, vom Filtrum in ein Becherglas gespült, mit Salpetersäure und Brom oxydiert, darauf die Flüssigkeit mit Ammoniak übersättigt und mit Hilfe von Magnesiamischung arsensaure Ammoniakmagnesia gefällt. Diese führte ich in pyroarsensaure

Magnesia über und berechnete aus deren Menge den Arsengehalt des Sulfophosphats. Das Filtrat vom Schwefelarsen wurde mit Ammoniak übersättigt, mit Magnesiamischung versetzt, hierdurch phosphorsaure Ammoniakmagnesia gefällt, diese filtriert, getrocknet und geglüht und aus dem so gewonnenen Magnesiumpyrophosphat der Phosphorgehalt der untersuchten Verbindung ermittelt. Zur Schwefelbestimmung wurde die zweite Probe der nach der oben angegebenen Methode angefertigten Lösung mit Chlorbaryum versetzt, das erhaltene Baryumsulfat abfiltriert, getrocknet und gewogen und aus dessen Gewicht der Schwefelgehalt des Präparates bestimmt.

Resultate der Analyse: Folgende Tabelle zeigt eine übersichtliche Zusammenstellung der bei der Analyse erhaltenen Resultate:

1 g Substanz lieferte bei der Analyse:		Gefundene prozentische Zusammensetzung der Substanz:		Nach der Formel AsPS_4 berechnete prozentische Zusammensetzung der Substanz:
I	II	I	II	
0.6726 g $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$	0.6715 g $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$	32.57% As	32.51% As	32.04% As
0.4587 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	0.4555 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	12.82% P	12.73% P	13.24% P
4.0310 g BaSO_4	4.0153 g BaSO_4	55.43% S	55.21% S	54.72% S
		100.82%	100.45%	100.00%

Zusammenfassung der erhaltenen Resultate.

Die Resultate der vorliegenden Arbeit lassen sich kurz in folgende Sätze zusammenfassen:

Es gelang mir nicht, die normalen Sulfophosphate des Natriums, Ammoniums, Baryums, Strontiums und Calciums herzustellen, und es konnte nur ein mit Phosphorpentasulfid verunreinigtes Kaliumsulfophosphat erhalten werden.

Als wohl charakterisierte Verbindungen gewann ich das normale Mangan-, Zink-, Ferro-, Nickel-, Cadmium-, Blei-, Thallo-, Stanno-, Wismut-, Cupro-, Silber-, Merkuri-, Antimon- und Arsensulfophosphat.

Das normale Zink-, Nickel-, Blei-, Stanno-, Wismut-, Cupro-, und Silbersulfophosphat stellte ich durch Einwirkung des betreffenden Chlorids auf Phosphorpentasulfid her, wobei Thiophosphorylchlorid als Nebenprodukt erhalten wurde; das Mangan-, Ferro-, Cadmium-, Thallo-, Merkuri- und Arsensulfophosphat hingegen gewann ich am

besten durch Einwirkung des betreffenden Sulfids auf Phosphorpentasulfid. Das Antimonsulfophosphat konnte ebenso leicht aus dem Antimontrichlorid, wie aus dem Antimontrisulfid dargestellt werden. Bei den Versuchen, das normale Ferri-, Stanni- Cupri- und Merkuro-sulfophosphat zu erhalten, zeigte sich, daß bei der Einwirkung des Phosphorpentasulfids auf wasserfreies Eisenchlorid resp. auf Stannisulfid, Cuprichlorid oder Cuprisulfid und auf Merkurochlorid, Eisendisulfid (Schwefelkies), Stanno-, Cupro- und Merkurisulfophosphat entstanden.

Das Metallchlorid resp. Metallsulfid wurde durch das Phosphorpentasulfid nur dann vollkommen in das betreffende Sulfophosphat übergeführt, wenn von letzterem eine größere Menge vorhanden war, als die Theorie verlangt. Trotz dieses Überschusses enthielten das Mangan-, Zink-, Ferro- und Cadmiumsulfophosphat zunächst noch Metallsulfid, das Nickelsulfophosphat Nickelchlorid. Sie ließen sich hiervon durch Behandeln mit salzsäurehaltigem Wasser befreien und so rein darstellen.

Die Einwirkung des Phosphorpentasulfids auf die Metallchloride resp. Metallsulfide und die Bildung der Sulfophosphate schien um so leichter zu erfolgen, je negativer das Metall war, welches dem Sulfophosphat zu Grunde lag.

Von den dargestellten normalen Sulfophosphaten erwiesen sich das Mangan-, Zink-, Ferro-, Nickel-, Cadmium- und Cuprosulfophosphat als krystallinische Pulver, das mit Phosphorpentasulfid verunreinigte Kaliumsulfophosphat, das Blei-, Thallo-, Stanno-, Wismut-, Silber-, Merkuri-, Antimon- und Arsensulfophosphat aber als schmelzbare, krystallinisch erstarrende Körper.

Das Mangansalz war grün, das Zink- und Cadmiumsalz weiß, die Ferro-, Nickel-, Blei-, Stanno- und Wismutverbindung mehr oder weniger schwarz gefärbt, während das mit Phosphorpentasulfid verunreinigte Kaliumsulfophosphat, sowie das Thallo-, Cupro-, Silber-, Antimon- und Arsensulfophosphat gelb und das Merkurisulfophosphat rot aussahen. Im zerriebenen Zustande zeigte das Bleisulfophosphat eine gelbgrüne, das Stannosulfophosphat eine gelbe und das Wismutsalz eine rotbraune Farbe.

Das Merkurisulfophosphat erwies sich als stark lichtempfindlich.

Alle Sulfophosphate färbten die nicht leuchtende Flamme eines BUNSENSchen Brenners mehr oder weniger fahlweiß und entwickelten, bei Luftzutritt erhitzt, Schwefligsäureanhydrid. Sie hinterließen hierbei ein verschieden gefärbtes Pulver oder schmolzen zu verschieden aussehenden Substanzen zusammen.

Bei Luftabschluss erhitzt, liefs sich das Merkuri- und Arsen-sulfophosphat unzersetzt destillieren, das Blei-, Thallo-, Stanno-, Wismut-, Silber- und Antimonsulfophosphat leicht umschmelzen, ohne hierbei eine wesentliche Zersetzung zu erleiden, während das Mangan-, Zink-, Ferro-, Nickel-, Cadmium- und Cuprosulfophosphat, also die pulverförmig auftretenden Körper, in die betreffenden Metallsulfide und Phosphorpentasulfid zerlegt wurden. Diese Zerlegung erfolgte am leichtesten beim Zinksulfophosphat, weshalb die Herstellung desselben mit gewissen Schwierigkeiten verknüpft war. Das Nickelsulfophosphat lieferte bei der Zersetzung Schwefelnickel in Form stark metallisch glänzender, messinggelb gefärbter Kryställchen.

Alle dargestellten Sulfophosphate waren unlöslich im Wasser, Alkohol, Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Eisessig, wurden nur zum Teil von Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure unter Schwefelwasserstoffentwicklung angegriffen, liefsen sich durch Kochen mit starker Salpetersäure, sowie mit Königswasser, am schnellsten durch ein Gemisch von Salpetersäure und Brom zersetzen, reduzierten konzentrierte Schwefelsäure beim Erhitzen zu Schwefligsäureanhydrid und wurden von Kalilauge und Ammoniumhydroxyd zum grössten Teil nicht verändert. Eine Ausnahme hiervon bildete das mit Phosphorpentasulfid verunreinigte normale Kaliumsulfophosphat, welches schon durch Wasser unter Schwefelwasserstoffentwicklung zersetzt wurde.

Die Sulfophosphate wurden zum Zwecke der Analyse am besten durch ein Gemisch von Salpetersäure und Brom in Lösung gebracht oder durch Schmelzen mit Natriumkarbonat und Natriumnitrat abgeschlossen.

*Chemisches Laboratorium der Königlichen Oberrealschule zu Breslau,
Ostern 1893.*

Bei der Redaktion eingegangen am 27. April 1893.

Einige Reaktionen mit Ammoniak bei niedrigen Temperaturen.¹

Von

ODIN T. CHRISTENSEN.

In einer Abhandlung über die Darstellung der mit dem roten und dem gelben Blutlaugensalz analogen Chrom- und Manganverbindungen² habe ich gewisse Analogien zwischen der Farbe verschiedener Doppelcyanide und Metallammoniakverbindungen und zwischen der Farbe einiger Doppelchloride und Doppelfluoride von Chrom und Mangan erwähnt, indem ich diese Analogien als Zeichen einer analogen Konstitution der erwähnten Verbindungen³ auffasste. Später habe ich in einer Abhandlung über die Manganidoppelfluoride verschiedene damit analoge Doppelchloride und Doppelfluoride zusammengestellt;⁴ aus dieser Zusammenstellung geht hervor, daß in vielen solchen Doppelsalzen 1 Mol. Wasser dieselbe Rolle wie 1 Mol. Halogenmetall spielt, wie es z. B. aus den Formeln $3\text{KF} \cdot \text{CrF}_3$ und $2\text{KF} \cdot \text{CrF}_3 + \text{H}_2\text{O}$ und einer ganzen Reihe analoger Salze, in welchen 1 Mol. KF durch 1 Mol. Wasser vertreten wird, hervorgeht: in derselben Abhandlung ist wieder die Möglichkeit einer Analogie zwischen der Konstitution solcher Doppelsalze, Doppelcyanide und Metallammoniakverbindungen berührt worden. Die Frage nach einer solchen Analogie war Veranlassung, daß ich später die von MORLAND und REINECKE beschriebenen Rhodanchromammoniakverbindungen untersuchte;⁵ das Resultat dieser Untersuchungen war u. a., daß die Salze der Rhodanwasserstoffsäure in den erwähnten Chromammoniakverbindungen dieselbe Rolle wie das Radikal $-\overset{\text{v}}{\text{NH}}_3-$ in den Metallammoniakverbindungen spielte, eine Ansicht, welche durch die fast gleichzeitigen Untersuchungen von O. NORDENSKIÖLD⁶ bestätigt wurde, und die zu dem Schluß berechtigen

¹ In der Sitzung der kgl. Akademie der Wissenschaften zu Kopenhagen den 13. Januar 1893 mitgeteilt.

² *Journ. pr. Chem. N. F.* **31**, 172. 1885.

³ Vergl. BLOMSTRAND, *Chemie d. Jetztzeit*.

⁴ *Journ. pr. Chem. N. F.* **35**, 172. 1887.

⁵ *Journ. pr. Chem. N. F.* **45**, 213 u. 356. 1892.

⁶ *Diese Zeitschr.* **1**, 126. 1892.

müßte, daß dasselbe auch für den einen salzartigen Bestandteil anderer Doppelsalze bisweilen der Fall sein konnte.

Erinnert man sich zugleich daran, daß H_2O in den Roseosalzen als ein mit NH_3 analoges Radikal auftritt, wie es von JÖRGENSEN zuerst gezeigt worden ist, dann müßte es wünschenswert sein, experimentell zu beweisen, daß gewisse Formen von Krystallwasser und gewisse salzartige Bestandteile verschiedener Doppelsalze in ähnlicher Weise in den Salzen, wie das Radikal NH_3 in den Metallammoniakverbindungen gebunden werden. Da die Konstitution der letztgenannten Verbindungen jetzt genauer untersucht ist, konnte man dadurch einen Beweis für die Konstitution der Doppelsalze und der krystallwasserhaltigen Salze erhalten.

Während unsere allgemeinen chemischen Reaktionen in der Regel bei gewöhnlicher oder bei höherer Temperatur ausgeführt und durch Wärmezufuhr begünstigt werden, ist es ja eine Thatsache, daß die Salze in der Regel um so mehr Krystallwasser aufnehmen, je niedriger die Temperatur ist, bei welcher sie auskrystallisieren, und daß einzelne Salze, die bei gewöhnlicher Temperatur wasserfrei krystallisieren, bei niedrigen Temperaturen Krystallwasser aufnehmen können; diese Reaktion geht demnach am leichtesten bei niedriger Temperatur vor. Wenn es jetzt die Aufgabe ist, eine Analogie zwischen der Aufnahme von Krystallwasser und der Aufnahme von Ammoniak unter Bildung von Metallammoniakverbindungen nachzuweisen, hat es daher sein Interesse, das Verhalten der Metallsalze gegenüber Ammoniak bei niedrigen Temperaturen zu untersuchen.

Solche Versuche habe ich angefangen, und ich werde hier kurz über einige der schon gewonnenen Resultate vorläufig berichten, welche von besonderem Interesse sind.

Dem Ziele der Versuche wegen habe ich es richtig gefunden, mit Ammoniak in derselben Zustandsform zu arbeiten, wie die, in welcher Wasser bei gewöhnlicher Temperatur wirkt; demnach habe ich tropfbarflüssiges Ammoniak angewendet und ohne Gegenwart von Wasser gearbeitet. Die Versuchstemperatur war $40-75^\circ$, und die angewandten Salze waren wasserfrei.

Das Ammoniak wurde aus konzentriertem Ammoniakwasser und Kalihydrat entwickelt, durch gebrannten Kalk getrocknet und in einem durch feste Kohlensäure und Äther abgekühlten U-Rohr verdichtet. Die Arbeit mit dem flüssigen Ammoniak ist nicht lästig, wenn man bei den Versuchen sich nur des niedrigen Siedepunktes und geringen spezifischen Gewichtes des Ammoniaks erinnert. Soll

die Einwirkung des Ammoniaks bei Temperaturen in der Nähe eines Gefrierpunktes untersucht werden, so stellt man am besten das Glas, in welchem die Reaktion sich vollziehen soll, auf eine komprimierte Scheibe von fester Kohlensäure, bringt das Salz hinein und fügt nach einiger Zeit das flüssige, durch feste Kohlensäure abgekühlte Ammoniak hinzu. Soll dann, um die Reaktion zu fördern, Wärme zugeführt werden, so wird das Glas frei in die Luft gehalten oder auf den Tisch gestellt; nach kurzer Zeit gerät dann das Ammoniak ins Sieden; selbstverständlich kann man auch durch die Hand Wärme zuführen.

Die ersten Versuche, die ich ausgeführt habe, wurden mit wasserfreiem, violetterm Chromchlorid, wasserfreiem Eisenchlorid und Kaliumchromchlorid angestellt; ich beabsichtigte in erster Linie, zu untersuchen, ob es möglich wäre, das unlösliche wasserfreie, violette Chromchlorid zur direkten Vereinigung mit tropfbarflüssigem Ammoniak zu bringen, in ähnlicher Weise wie Eisenchlorid sich direkt mit Wasser zu $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ verbindet, wobei demnach die Verbindung $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$, d. h. Luteochromchlorid entstehen konnte. Das violette Chromchlorid ist ganz gewiss gegenüber sonst sehr kräftig wirkenden Reagentien, wie konzentrierte Schwefelsäure, Salpetersäure, Natron, Ammoniakwasser, sehr widerstandsfähig; geht man aber von den oben erwähnten Betrachtungen aus, so war es nicht unwahrscheinlich, daß das Chromchlorid sich mit dem tropfbar flüssigen Ammoniak in ähnlicher Weise direkt verbinden konnte, wie andere Metallchloride sich direkt mit Wasser verbinden. Die folgenden Versuche zeigen, daß dies in der That der Fall ist.

1. Einwirkung von tropfbar flüssigem Ammoniak auf violetterm Chromchlorid; direkte Bildung von Chloropurpleochromchlorid und von Luteochromchlorid.

Bringt man violetterm Chromchlorid, welches zuvor durch Auswaschen mit heißem Wasser von Chromchlorür befreit und dann bei 100° getrocknet war, in ein kleines Becherglas, welches dann in einem Gemische von fester Kohlensäure und Äther abgekühlt wird, und fügt hierauf tropfbar flüssiges, auf ca. 75° abgekühltes Ammoniak hinzu, so tritt keine Einwirkung ein, wenn die Temperatur nicht erhöht wird. Nimmt man dagegen das Glas aus der Kältemischung heraus und führt Wärme durch die Hand hinzu, dann wird, wenn die Temperatur sich dem Siedepunkte des Ammoniaks nähert, eine plötzliche Reaktion eintreten; man hört ein zischendes

Geräusch, und in demselben Augenblicke wird das Chromchlorid grössenteils in eine rote Masse verwandelt, während überschüssiges Ammoniak verdampft. Ist ein großer Überschuss von Ammoniak zugegen, so bleibt dieser unverändert zurück und kann durch Zusatz von etwas Chromchlorid in Reaktion gebracht werden; natürlich kann man auch von Anfang an die Reaktion in der Weise ausführen, daß man allmählich Chromchlorid zum flüssigen Ammoniak ohne vorhergehendes Abkühlen hinzufügt, solange als noch Reaktion eintritt. Nachdem die Reaktion beendet ist, wird das Produkt kurze Zeit zur Seite gestellt, bis der Geruch von freiem Ammoniak verschwunden ist; hierauf wird mit kaltem Wasser behandelt, wobei sich etwas mit gelber Farbe löst; man wäscht mit kaltem Wasser aus, bis das Filtrat die Farbe des gelösten Chloropurpureochromchlorids zeigt und demnach schwächer rot ist. Das ungelöste rote Produkt wird darauf mit konzentrierter Salzsäure gekocht, wobei nichts in Lösung geht; die Säure wird abgegossen, der ungelöste Niederschlag auf den Filter gebracht und dann mit kaltem Wasser zwei- bis dreimal ausgewaschen, wonach es auf dem Filter mit kaltem Wasser in Lösung gebracht wird. Diese Lösung wird in kalte, reine, konzentrierte Salzsäure hineinfiltrierte; das dabei sich ausscheidende rote krystallinische Pulver wird mit kaltem Wasser und dann mit Weingeist ausgewaschen und zeigt nach dem Trocknen alle Eigenschaften und Reaktionen des Chloropurpureochromchlorids, $\text{Cl} \cdot \text{Cr}_5\text{NH}_3 \cdot \text{Cl}_2$, dessen Zusammensetzung es auch entspricht. Diese Verbindung ist demnach hierbei durch direkte Synthese dargestellt worden.

Das oben erwähnte gelbe oder gelbrote wässrige Filtrat liefert durch Zusatz von konzentrierter Salpetersäure einen gelben Niederschlag von Luteochromnitrat. Die Lösung enthielt demnach Luteochromchlorid, $\text{Cr}_6\text{NH}_3\text{Cl}_3$.

In den bisher von mir ausgeführten Versuchen war das Hauptprodukt der Reaktion immer das Purpureochlorid; vielleicht wird es doch gelingen, die Reaktion in der Weise zu regulieren, daß mehr Luteosalz gebildet wird.

Die beschriebene Reaktion wird durch Gegenwart von wenig Wasser in hohem Grade gehindert.

Es war von Interesse, zu untersuchen, bei welcher Temperatur trockenes, gasförmiges Ammoniak auf violettes Chromchlorid zu reagieren beginnt. Bei gewöhnlicher Temperatur bemerkt man keine solche Einwirkung. Wird das Chlorid in einem Gemisch von Koch-

salz und Schnee abgekühlt, indem man gleichzeitig einen Strom von trockenem Ammoniakgas überleitet, so tritt sichtbar beinahe keine Einwirkung ein; läßt man jedoch das Ammoniak einige Zeit einwirken, und zieht man dann das Chlorid mit Wasser aus, so erhält man eine schwach rote Lösung, die doch sehr wenig von einer Ammoniakverbindung enthält; die Reaktion hat demnach begonnen. Wendet man eine Temperatur von ca. 30° an (2 Teile kryst. Chlorcalcium + 3 Teile Schnee), so wird die Einwirkung stärker, wenn auch langsam und nicht bedeutend: man erhält dann einen roten wässerigen Auszug, welcher mit Salpetersäure einen roten Niederschlag liefert. Es scheint aus diesen Versuchen hervorzugehen, daß die starke Einwirkung erst beim Siedepunkt des Ammoniaks vor sich geht, und daß sie sowohl bei niedrigen Temperaturen ($70-77^{\circ}$) als auch bei höheren Temperaturen (0°) aufhört.

Die Reaktion findet demnach nur zwischen relativ engen Temperaturgrenzen statt.

2. Einwirkung von tropfbar flüssigem Ammoniak auf wasserfreies Eisenchlorid.

Die Einwirkung des flüssigen Ammoniaks auf wasserfreies Eisenchlorid scheint Interesse darzubieten. Wird das erwähnte Chlorid in einem Gemisch von fester Kohlensäure und Äther abgekühlt und dann mit tropfbar flüssigem Ammoniak behandelt, so tritt sogleich Reaktion ein. Das Gemisch wird nach kurzer Zeit in einen orangefarbenen Brei verwandelt, dessen Aussehen von dem des Eisenchlorids völlig abweicht; augenscheinlich wird dabei eine Eisenammoniakverbindung¹ gebildet. Beim Umrühren wird das Produkt bald trocken und bildet dann ein rotgelbes Pulver, welches jedoch bei steigender Temperatur immer Ammoniak entwickelt, während es bei sehr niedrigen Temperaturen beständig zu sein scheint. Durch Wasser wird die Verbindung sogleich zersetzt. Beim Stehen an der Luft setzt sie sich allmählich mit der Feuchtigkeit um und bildet Eisenoxyd und Salmiak. Fortgesetzte Untersuchungen werden vielleicht zeigen, daß es möglich ist, die Verbindung in solcher Form und unter solchen Verhältnissen zu erhalten, daß sie analysiert werden kann.

3. Einwirkung von tropfbar flüssigem Ammoniak auf Kaliumchromchlorid.

Das rote Kaliumchromchlorid, $3\text{KCl} \cdot \text{CrCl}_3$, wird von flüssigem Ammoniak angegriffen; wird es in dem Ammoniak auf ca. 70°

¹ Vergl. H. ROSE, *Pogg. Ann.* **24**, 302.

gebracht, indem man das Gemisch umrührt, und stellt man dann dieses bei gewöhnlicher Temperatur zur Seite, so tritt bald eine Veränderung ein: die rote Farbe des Salzes verschwindet allmählich, und eine dunkle Flüssigkeit wird gebildet, während ein unlöslicher Niederschlag nach Umrühren zurückbleibt; wird die Lösung vom Niederschlage getrennt und dieser mit flüssigem Ammoniak aufgerührt, so zeigt er sich zuletzt wesentlich aus Chlorkalium bestehend. Die dunkle Lösung liefert beim Verdampfen einen violettroten Rest, der sich im Wasser mit roter Farbe löst und beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure nach dem Erkalten einen roten krystallinischen Niederlag liefert, welcher aus einem Gemisch von Chromammoniakverbindungen, darunter Chloropurpureochromchlorid, besteht. Beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure werden einige der in der wässerigen Lösung anwesenden Chromammoniakverbindungen zersetzt, indem die Lösung grün wird.

Diese Reaktion, wobei das Chlorkalium aus dem Doppelsalz durch wasserfreies, flüssiges Ammoniak ausgetrieben wird, scheint mir auf die Richtigkeit der oben erwähnten Ansicht zu deuten, daß der eine salzartige Bestandteil gewisser Doppelsalze eine ähnliche Rolle, wie das Ammoniak in den Metallammoniakverbindungen und wie einige Formen von Krystallwasser, spielt. Auffallend ist es ja auch, daß die Doppelsalze des Chromchlorids mit Chlorkalium und des Manganfluorids mit Fluorkalium rücksichtlich ihrer Farbe dem Chloropurpureochromchlorid etwas ähnlich sind; ebenfalls muß man daran denken, daß JÖRGENSEN schon lange vorher gezeigt hat, daß die bekannte rote ammoniakalische Chromlösung, welche zur Darstellung von Chromtetramminchlorid dient, durch Behandlung mit dem Doppelsalz Chromchlorid-Chlorammonium mit Ammoniakwasser leichter als durch die entsprechende Behandlung eines gewöhnlichen Chromoxydsalzes in Gegenwart von Salmiak erhalten wird. Dieses Verhalten deutet auf dieselbe Richtung, wie der oben beschriebene Versuch. Mehrere Exempel dieser Natur werde ich in einer späteren Abhandlung beschreiben.

Das tropfbar flüssige Ammoniak bietet als Reagens und als Lösungsmittel viel Interesse dar, was ich durch mehrere Versuche erfahren habe; ich hege daher keinen Zweifel darüber, daß es sich auch in vielen anderen Richtungen lohnen wird, dieses Reagens als Mittel anzuwenden, unsere Kenntnisse über die Konstitution der

Verbindungen zu erweitern und zur leichten und sicheren Darstellung vieler Verbindungen zu gelangen. Vielleicht wird es sich auch auf dem Gebiete der organischen Chemie sowohl als Reagens, wie als Auflösungsmittel mit Vorteil anwenden lassen.

Kopenhagen, Laboratorium der kgl. landwirthschaftlichen Hochschule.
Januar 1893.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. April 1893.

Zur Trennung des Kupfers von Wismut.

Von

ALEX. CLASSEN.

ED. SMITH und J. SALTAR berichten in No. 6 *dieser Zeitschrift* über Versuche, welche dieselben zur Trennung von Kupfer und Wismut aus Salpetersäure enthaltender Lösung angestellt haben, und berufen sich hierbei auf Angaben in meinem Lehrbuche über Elektrolyse. Ich möchte zunächst konstatieren, daß die Methode selbst, sowie die citierten Angaben über Stromstärke, Salpetersäure etc. zur Ausführung derselben nicht von mir herrühren. Die bezüglichen Mitteilungen über die Trennung dieser Metalle sind an den von SMITH und SALTAR bezeichneten Stellen aus der zweiten Auflage des Buches ohne weitere Bemerkung in die dritte Auflage übergegangen, jedoch wird an zwei anderen Stellen des Buches (S. 80 und 186) ausdrücklich hervorgehoben, daß bei Gegenwart von Wismut Anteile in den Kupferniederschlag übergehen. S. 186 wird gleichzeitig erwähnt, wie das Wismut vom Kupfer zu scheiden ist.

Daß bei Gegenwart von Wismut das Kupfer nicht rein ausfällt, ist übrigens längst bekannt und von anderer Seite wiederholt bestätigt worden.¹ Die Thatsache, daß Wismut aus einer Lösung, welche freie Salpetersäure enthält, elektrolytisch abgeschieden werden kann, habe ich schon vor drei Jahren zur Reindarstellung von Wismut benutzt² und hervorgehoben, daß man neben Wismutmetall auf der negativen Elektrode einen Superoxydbeschlag auf der positiven Elektrode erhält, welcher gegen Schluß der Zersetzung verschwindet, was SMITH und SALTAR neuerdings bestätigen. Die genannten Herren haben sich weiter mit Versuchen zur Trennung des Wismuts von Blei aus der mit Salpetersäure versetzten Lösung beschäftigt und gefunden, daß das erhaltene Bleisuperoxyd auf der positiven Elektrode stets wismuthaltig ist. Auch diese Beobachtung

¹ Vergleiche die Versuche von W. HAMPE und v. KLOBUKOW.

² Bestimmung des Atomgewichts des Wismuts. *Ber. deutsch. chem. Ges.* 23, 938.

wurde schon von mir gelegentlich der Reindarstellung von Wismut gemacht. In der bezüglichen Publikation heisst es: Enthält das Wismut Blei, so scheidet sich nach und nach die ganze Menge desselben als Superoxyd mit Wismutsuperoxyd auf der positiven Elektrode aus; auf der negativen Elektrode erfolgt keine Ausscheidung von Bleimetall unter der Voraussetzung, dass stets eine genügende Menge von Salpetersäure vorhanden ist und schwache Ströme angewendet werden.

Da SMITH und SALTAR weitere Versuche über das Verhalten verschiedener Metalle gegen den Strom in Gegenwart von Salpetersäure in Aussicht stellen und eine auf Trennung von Quecksilber und Wismut bezügliche Mitteilung bereits angekündigt ist, so bemerke ich schon voraus, dass ich bereits 1886¹ nachgewiesen habe, dass diese Metalle in gedachter Art nicht getrennt werden können. Mit Rücksicht auf den Umstand, dass die Vorschläge zur Trennung des Wismuts von Blei und Quecksilber ohne kritische Bemerkung meinerseits in mein Lehrbuch übergegangen sind, so sei an dieser Stelle auf die oben erwähnten Thatsachen besonders hingewiesen.

Aachen, 28. April 1893.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. April 1893.

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 19, 323.

Über die Einwirkung der Haloidsäuren in Gasform auf Molybdänsäure.

Von

EDGAR F. SMITH und VICKERS OBERHOLTZER.

DEBRAY¹ machte zuerst auf die Thatsache aufmerksam, daß bei der Einwirkung von Salzsäure in Gasform auf Molybdänsäure, die bis 150—200° C. erhitzt war, ein sehr flüchtiges krystallinisches Produkt von der Zusammensetzung $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{HCl}$ entsteht. Letztere könnte auch durch die Formel $\text{MoO}(\text{OH})_2\text{Cl}_2$ dargestellt werden, so daß dieses flüchtige Produkt als ein Molybdänhydroxychlorid zu betrachten wäre.

Indem wir die fragliche Zusammensetzung vorläufig unberücksichtigt ließen und die außerordentliche Flüchtigkeit dieses Körpers ins Auge faßten, erschien es uns, daß dieses Verhalten zur Trennung der Molybdänsäure von Wolframsäure verwandt werden könne, da letztere allem Anscheine nach, mit gasförmiger Salzsäure kein flüchtiges Produkt bildet.

Wir setzten daher abgewogene Mengen sublimierter Molybdänsäure der Einwirkung gasförmiger Salzsäure aus, und es gelang uns, die Molybdänsäure vollständig aus dem Porzellanschiffchen, worin sie sich befand, auszutreiben. Bei Anwendung desselben Verfahrens auf, wie wir annahmen, reine Wolframsäure bemerkten wir mit großem Erstaunen, daß sehr beträchtliche Quantitäten eines in jeder Beziehung dem Molybdänhydroxychlorid ähnlichen Sublimats von dem Schiffchen ausgetrieben wurden. Bei der Analyse dieses Produktes ergab sich, daß es ein Molybdänsäurepräparat war, — kurz, daß die verwandte Wolframsäure nicht rein war.

Wir setzten jedoch das Erhitzen der Wolframsäure in Portionen fort, bis sich kein Sublimat mehr bildete. Wenn dann gewogene Mengen Molybdänsäure mit der rückständigen Wolframsäure versetzt wurden, ergab sich, daß die erstere Säure vollständig von der letzteren getrennt werden konnte.

Sodann beobachteten wir die Einwirkung gasförmiger Salzsäure auf erhitztes, wasserfreies molybdänsaures Natron. Die folgenden

¹ *Compt. rend.* **46**, 1098 und *Ann. Chem. u. Pharm.* **108**, 250.

Resultate zeigen, daß eine quantitative Umsetzung in Chlornatrium und daher eine vollständige Verflüchtigung der Molybdänsäure stattfindet.

Na_2MoO_4 in Gramm	NaCl	NaCl berechnet
0.1302 gaben bei 150—200°	0.0738.....	0.0739
0.1832.....	0.1038.....	0.1040
0.2046.....	0.1159.....	0.1162
0.3845.....	0.2186.....	0.2183

Gerade waren wir im Begriff, diese Methode zur quantitativen Trennung von Molybdänsäure und Wolframsäure, — solange dieselben als Natronsalze gegenwärtig sind, — zu verwenden, als ein eingehenderes Studium der vorliegenden, auf diesen Punkt bezugnehmenden Veröffentlichungen ergab, daß E. PÉCHARD¹ die Bestimmung von Molybdänsäure und ihre Trennung von Wolframsäure auf dieselbe Weise mit entschiedenem Erfolge ausgeführt hatte. Unsere Versuche bestätigen die von PÉCHARD angestellten in jeder Hinsicht.

Wie schon bemerkt, enthielt die Wolframsäure, welche wir verwandten und für rein hielten, Molybdänsäure. TRAUBE² hat nachgewiesen, daß das Mineral Scheelit, natürlich vorkommender wolframsaurer Kalk, sowie käufliche Wolframsäure, die aus dem Mineral Wolframit gewonnen wurde, Molybdänsäure enthalten.

E. CORLEIS³ hat gezeigt, daß letztere Säure selbst in der „Wolframsäure puriss.“ des Handels gegenwärtig ist, während FRIEDHEIM⁴ versichert, daß käufliches wolframsaures Natron stark mit molybdänsaurem Natron versetzt ist, und daß selbst bei der größten Sorgfalt in dem Reinigungsverfahren das erhaltene wolframsaure Salz stets Spuren von Molybdän aufweist.

Unsere Versuche ergaben, daß Molybdänsäure in dem reinsten erreichbaren wolframsauren Natron sowohl, als in den Mineralen Scheelit und Wolframit vorhanden war und durch die Einwirkung gasförmiger Salzsäure auf dieselben bei einer Temperatur von nicht mehr als 400° C. nachgewiesen werden konnte. Wir nehmen daher an, daß diese Methode sowohl für die Nachweisung von Molybdänsäure, als auch für die Reinigung von Wolframsäure und molybdänhaltiger wolframsaurer Salze ganz besonders geeignet ist.

¹ *Compt. rend.* 114, 173 und *Zeitschr. anorg. Chem.* 1, 262.

² *Neues Jahrb. f. Mineralogie, Geologie u. Paläontologie, Beilagebd.* 7, 232.

³ *Lieb. Ann.* 232, 265.

⁴ *Zeitschr. anorg. Chem.* 1, 76.

Da unsere ursprüngliche Absicht war, das Verhalten von Molybdänsäure unter Einwirkung sämtlicher Haloidsäuren in Gasform zu beobachten, mag es uns erlaubt sein, unsere Resultate in dieser Beziehung in kurzem wiederzugeben.

Einwirkung von Bromwasserstoffsäure in Gasform auf Molybdänsäure.

Die von uns verwandte Molybdänsäure wurde durch Umsetzen der käuflichen Säure in Ammoniaksalz gereinigt. Letzteres wurde mehrere Male umkrystallisiert und dann unter Luftzutritt erhitzt. Das auf diese Weise gewonnene Produkt wurde sehr sorgfältig aus einem Platintiegel sublimiert. Die gasförmige Bromwasserstoffsäure wurde durch Zulassen von Brom — vermittelt einer mit Glashahn und Trichter versehenen Glasröhre — auf rohes Anthracen, welches sich in einer Halbliterflasche bestand, dargestellt. Das Gas wurde durch ein 6 Zoll langes Glasrohr von böhmischem Glase geleitet, welches mit Anthracen gefüllt war, dann durch 2 U-förmig gebogene Röhren, die eine Paste von amorphem Phosphor enthielten, ferner durch 2 U-förmig gebogene Röhren, welche mit geschmolzenem Chlorcalcium gefüllt waren, während die sechste und letzte Röhre Phosphorpentoxyd enthielt. Diese Vorrichtung wurde nun an eine völlig trockene Verbrennungsröhre gefügt, in welche ein Porzellanschiffchen, gefüllt mit Molybdänsäure, gestellt war. Der vordere Teil der Verbrennungsröhre wurde vermittelt einer Chlorcalciumröhre geschlossen, um alle Feuchtigkeit fernzuhalten. Ein Verbrennungsofen lieferte die erforderliche Hitze bei dem Versuche, und ein gewöhnliches Thermometer, dessen Kugel sich unmittelbar über dem Schiffchen befand, wurde oberhalb der Verbrennungsröhre angebracht. Auf diese Weise gelang es uns, den Hitzegrad, bei welchem die Einwirkung stattfindet, annähernd zu bestimmen. Sobald der Apparat vollständig mit dem Gas gefüllt war, wurden die drei unmittelbar unter dem Schiffchen befindlichen Brenner entzündet und der Hitzegrad allmählich gesteigert, bis er 200° C. betrug. Fast unmittelbar trat eine Veränderung ein. Hinter dem Schiffchen schlug sich ein dichtes Sublimat nieder, welches in Farbe übermangansaurem Kali ähnlich sah. Neben diesem festen Körper schied sich eine bräunlich-gelb gefärbte Flüssigkeit ab, welche sich beim Abkühlen in lange, schön gelbe Nadeln verwandelte. Dieselben erwiesen sich als höchst unbeständig und schmolzen fast unmittelbar, wenn sie mit der Luft in Berührung kamen. Nach Verlauf einer Stunde wurde das Zulassen

von Bromwasserstoffsäure unterbrochen, das dem übermangansauren Kali ähnliche Sublimat so vollständig als möglich von der Innenseite der Röhre entfernt, in ein Porzellanschiffchen gebracht und dann sorgfältig in einem Strome trockener Kohlensäure sublimiert. Dasselbe sublimierte in farrenartigen Ansätzen, welche aus tiefroten bis purpurroten, glitzernden, übereinanderliegenden Blättchen bestanden und das Verbrennungsrohr von einer Seite bis zur anderen füllten. Dieselben lösten sich in Wasser unter Wärmeentwicklung; die Lösung in Wasser war farblos, nahm aber beim Stehen eine blaue Farbe an. Die Krystalle selbst veränderten ihr Aussehen bei längerer Berührung mit der Lnft, zersetzten sich jedoch nicht in Kohlensäure und konnten auf diese Weise aufbewahrt werden. Bei Untersuchung derselben vermittelt des Polarisationsmikroskops ergab sich, daß sie das Licht polarisieren und aus Aggregaten vollständig quadratischer Blättchen bestehen. Nach der zweiten Sublimation wurden Teile der Substanz in Wägeröhrchen abgewogen und analysiert. Zur Bestimmung des Brom wurde die Substanz in möglichst wenig Wasser gelöst, Salpetersäure zugegeben und unmittelbar darauf Lösung von salpetersaurem Silber. Das gefällte Bromsilber wurde in üblicher Weise behandelt. Zur Bestimmung des Molybdän wurde die Substanz in einen gewogenen Porzellantiegel gebracht und verdünnte Salpetersäure hinzugefügt. Die Lösung wurde bei gelinder Wärme nahezu zur Trockene eingedampft, der Rückstand im Tiegel mit konzentrierter Salpetersäure behandelt und dann völlig zur Trockene verdampft. Dieses Verfahren wurde wiederholt, der Tiegel jedoch einer gelinden, aber direkten Hitze auf die Dauer von einer halben bis ganzen Stunde ausgesetzt, um das Molybdän vollständig in dreifaches Molybdänoxyd zu verwandeln. Teile des neuen Körpers wurden sodann mit frisch bereitetem Bleioxyd gemischt und in einem Strom getrockneter Luft erhitzt unter Verwendung eines völlig trockenen Verbrennungsrohres, welches mit einer gewogenen Chlorcalciumröhre versehen war. Das Gewicht der letzteren blieb hierbei konstant, so dass wir die Substanz als wasserstofffrei betrachten konnten.

Analysen.

Brombestimmung:

		AgBr	Brom %
0.1334 g	Substanz gaben	0.1793 g	= 57.19
0.3353 "	"	0.4499 "	= 57.09
0.0680 "	"	0.0908 "	= 56.82

Der Durchschnitt dieser Bromprocente ist 57.03%.

Molybdänbestimmung:

		MoO ₃	Molybdän %
0.2545 g	Substanz gaben	0.12865 g	= 33.69
0.2916	" " "	0.1466	" = 33.52
0.1115	" " "	0.0559	" = 33.42

Der Durchschnitt der Molybdänprocente ist 33.54%.

Bei dem Versuche, alle Spuren von „blauem Oxyd“ völlig aus-
zumerzen, stießen wir bei sämtlichen Molybdänbestimmungen auf
Schwierigkeiten, und betrachten wir daher die oben angegebenen
Resultate als zu niedrig.

Wenn man einen Körper von der Zusammensetzung: Molybdän,
Brom und Sauerstoff nach obigem Prozentsatz annimmt und Sauer-
stoff als Unterschied betrachtet, so ergibt sich als wahrscheinlichste
Formel MoO_2Br_2 , MoOBr_2 oder $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{Br}_4$ — Molybdänesquioxyd-
tetrabromid. Der Theorie gemäß verlangt diese Formel:

34.28% Mo, 57.19% Br und 8.57% O.

Das einzige bisher dargestellte Molybdänoxybromid ist MoO_2Br_2
— Molybdenylbromid, welches von BLOMSTRAND aufgefunden wurde,
indem er Bromdämpfe über erhitztes zweifaches Molybdänoxyd
leitete, oder eine Mischung von Molybdänsäure und Boroxyd mit
Bromkalium erhitzte. Es wird beschrieben als bestehend aus gelben,
zerfließenden Täfelchen. Vergleichshalber stellten wir BLOMSTRANDS
Präparat nach der zweiten Methode her und fanden, daß dasselbe,
wenn auf eine zuvor erhitzte Stelle der Glasröhre sublimiert, „in mehr
ausgebildeten Krystalltafeln auftrat, bei rascher Sublimierung in un-
deutlich krystallinischen Schuppen. Farbe schön gelbrot“¹. Unser
Präparat bildete sich jedoch gleichzeitig mit dem von BLOMSTRAND
dargestellten, wenn Bromdämpfe über erhitzte Molybdänsäure geleitet
wurden. Die Glasröhre, in welcher man diese Reaction vornahm,
war durch Durchleiten von Bromdämpfen luftfrei gemacht worden
und wurde erst dann erhitzt, als die Gegenwart von Brom allein
festgestellt worden war.

Die bräunlich gelbe Flüssigkeit, welche sich zugleich mit dem
purpurrot gefärbten, festen Körper bildete, wurde in demselben
Glasrohre, in welchem sie dargestellt wurde, zur Krystallisation
gebracht und das Rohr dann an einer bestimmten Stelle zwischen
dem gelben und dem rot gefärbten Präparat abgeschmolzen. Der

¹ BLOMSTRAND, *Journ. pr. Chemie* 82, 439.

gelbe Körper wurde bei Zutritt der Luft sofort flüssig. Man brachte die so erhaltene Flüssigkeit in ein kleines, vorher abgewogenes Becherglas und dieses in einen von Luft befreiten Schwefelsäure-Exsiccator. Nach Verlauf von zwei bis drei Tagen hatten sich die gelben Nadeln wieder gebildet. Das Becherglas nebst Inhalt wurde nun schnell gewogen und dann Wasser hinzugefügt. Die erhaltene Lösung war von lichtgelber Farbe, nahezu farblos, und nach einiger Zeit nahm dieselbe allmählich eine tiefer gelbe oder rotgelbe Färbung an; nach 24 Stunden hatte sich jedoch ein „blaues Molybdänoxyd“ abgeschieden. Das Brom und Molybdän dieses Präparates wurden auf dieselbe Weise wie bei der Analyse des purpurgefärbten, festen Körpers bestimmt. Es ergab sich jedoch keine Schwierigkeit in der Darstellung vollständig weißer Molybdänsäure bei sämtlichen folgenden Bestimmungen.

Analysen.

Brombestimmung:

	Brom
	Bromsilber %
0.0950 g Substanz gab	0.1403 g = 62.83
0.2523 " " "	0.3700 " = 62.40
0.2709 " " "	0.3967 " = 62.39
0.0250 " " "	0.0365 " = 62.12

Durchschnittlicher Prozentgehalt: 62.45%.

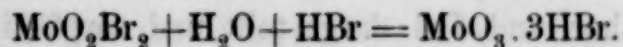
Molybdänbestimmung:

	Molybdän
	MoO ₃ %
0.0946 g Substanz gab	0.0346 g = 24.37
0.0946 " " "	0.0337 " = 23.75
0.1892 " " "	0.0686 " = 24.06

Durchschnittlicher Prozentgehalt 24.03%.

Die Formel, welche wir von diesen Resultaten ableiten, ist MoO₃.3HBr; besser dargestellt wird es vielleicht als ein dreifaches Hydroxybromid durch die Formel Mo(OH)₃Br₃. Die theoretischen Erfordernisse verlangen 62.02% Br und 24.80% Mo.

Es ist interessant, daß die langen, gelb gefärbten Nadeln dieses Präparates sich ebenfalls beim Überleiten von Bromwasserstoffgas über das Oxybromid von BLOMSTRAND bei gelinder Erwärmung bilden. Diese Umsetzung ist leicht erklärlich, wenn man die Gegenwart oder Bildung von Wasser infolge des Entstehens sekundärer Produkte in Betracht zieht:



Da wir wegen Mangels an Material nicht im stande waren, die wahre Zusammensetzung der rückständigen Substanz, oder Substanzen zu bestimmen, nehmen wir Bezug auf obige Annahme als eine nahe-liegende Erklärung für das Auftreten des Hydroxybromides in der soeben angegebenen Weise.

Einwirkung von Jodwasserstoffsäure in Gasform auf Molybdänsäure.

Beim Überleiten des trockenen Säuregases über Molybdänsäure in der Kälte trat eine heftige Reaktion ein, bei welcher bedeutende Hitze entwickelt und Jod frei wurde. Das nichtflüchtige Produkt, welches in dem Schiffchen zurückblieb, hatte eine hell violette Farbe. Es wurde auf die Dauer von zwei Stunden einem Hitzegrade von 45—50° C. ausgesetzt, während ein beständiger Strom trockenen und reinen Gases über dasselbe geleitet wurde. Sodann wurde Kohlensäure eingeleitet, und zwar für dieselbe Zeitdauer, wie oben, während der Hitzegrad auf 50° C. festgestellt wurde. Die von vielen Analysen dieses Präparates abgeleiteten Resultate deuten auf die wahrscheinliche Zusammensetzung $\text{MoO}_3 \cdot \text{HJ}$. Da jedoch die Jodmenge je nach der Länge der Zeit, während welcher das Jodwasserstoffgas einwirkte, sowie nach dem bestehenden Temperaturgrade, schwankte, fühlen wir uns nicht berufen, eine bestimmte Zusammensetzung dieses Präparates anzugeben. Bei sorgfältigem Studium der experimentellen Resultate erschien es uns, daß verschiedene neue Körper gebildet wurden, die wir jedoch nicht zu trennen im stande waren, und in der That schied sich Jod fortwährend ab, als die Einwirkung des Gases auf die Dauer von 6 bis 8 Stunden bei Erhöhung des Hitzegrades von 105 auf 120° C. fortgesetzt wurde. Zuletzt blieb ein violett-blau gefärbtes Produkt zurück, welches homogen zu sein schien. Da die fortgesetzte Einwirkung des Gases keine weitere Reduktion herbeiführte, wurde Kohlensäure eingeleitet, um es auszutreiben. Das blau gefärbte Produkt veränderte sich beim Aussetzen an der Luft nicht. Wir erhielten also, wie es schien, dasselbe Präparat, welches wir beim Aussetzen des oben erwähnten jodhaltigen Präparates, bei einem Hitzegrade von 200° C. in Kohlensäure erhalten hatten. In der That ergab das zeitweilige Aussetzen des Jodpräparates an der Luft das blau gefärbte Produkt.

Derselbe Apparat, welchen wir bei den Oxybromiden beschrieben haben, wurde hier angewandt. Das Jodwasserstoffgas wurde aus feuchtem Phosphor und Jod dargestellt und sorgfältig getrocknet.

Analysen.

Eine Analyse des blau gefärbten Rückstandes gab folgende Resultate. (Das Molybdän wurde auf dieselbe Weise wie bei den Bromderivaten bestimmt.)

	MoO ₃	Mo
0.1099 g Substanz gaben	0.1053	= 64.19%
0.1017 " " "	0.0972	= 63.72 "
0.0807 " " "	0.0775	= 64.02 "
0.0959 " " "	0.0937	= 64.92 "
0.1386 " " "	0.1350	= 64.93 "

Die durchschnittlichen Molybdänprocente betragen daher 64.35%.

Wasserbestimmung:

	H ₂ O
0.1533 g Substanz gaben	0.0138 g = 9.00%
0.1673 " " "	0.0142 " = 8.49 "

Der durchschnittliche Prozentgehalt würde daher 8.74% betragen.

Eine intensive Rothitze war notwendig, um den Wassergehalt auszutreiben. Die erhaltenen Zahlen würden zu einem Oxyd von der Formel $\text{Mo}_4\text{O}_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ führen, welche Formel 64.21 % Mo und 9.03 % H₂O verlangt. Jod fand sich in dem Präparate nicht vor; der entwässerte Rückstand war von brauner Farbe. Drei Bestimmungen seines Molybdängehaltes zeigten an, daß es ein Mo₂O₅ war. Wir können daher kein bestimmt zusammengesetztes Jodpräparat als Resultat der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Molybdänsäure anführen, sondern nur ein „blaues Oxyd“, welches als ein Reduktionsprodukt zu betrachten ist.

In diesem Zusammenhange mag die Beobachtung von SCHULZE¹ Erwähnung finden, daß Molybdänsäure, mit Jodkalium erhitzt, bei Ausschluss der Luft reduziert wird.

Die entstehenden Produkte haben verschiedene Zusammensetzung, jedoch gelang es, bei Verwendung von 4 Teilen Molybdänsäure und 1 Teil Jodkalium ein bestimmt zusammengesetztes Produkt zu erzielen. Dasselbe erwies sich als ein neues Molybdänoxyd, stahlblau von Farbe, krystallinisch und metallglänzend. Die Analyse ergab Resultate, welche mit der Formel Mo_4O_{11} übereinstimmen. Unser Reduktionsprodukt entspricht diesem Oxyd völlig, nur mit dem Unterschiede, daß es wasserhaltig ist.

Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure in Gasform auf Molybdänsäure.

Das Fluorwasserstoffgas wurde aus Flussspat und Schwefelsäure hergestellt und passierte direkt über die in einem Platinschiffchen

¹ Journ. pr. Chem. (N. F.) 29, 440.

befindliche Molybdänsäure. Letzteres wurde in ein Verbrennungsrohr aus Platin gebracht, von welchem ein Ableitungsrohr in eine mit Eiswasser gekühlte Platinfiasche führte. Bei einem Hitzegrade von 300—400° C. wurde sämtliche Molybdänsäure in ein flüchtiges Produkt verwandelt, welches sich am vorderen Teile des Platinrohres in Krystallen absetzte. Dieselben hatten eine eigentümlich rote Farbe, und wenn das Rohr, in welchem diese Krystalle sublimiert worden waren, gegen das Licht gehalten wurde, schien es mit violetten Joddämpfen gefüllt zu sein, eine Erscheinung, die sich jedoch durch die Reflexion des Lichtes von den Seiten der flachen, nadelgleichen Krystalle erklärt. Es sei noch erwähnt, daß Kohlensäure vor dem Auseinandernehmen des Apparates durch denselben geleitet wurde, um das Fluorwasserstoffgas auszutreiben. Die Platinfiasche enthielt auch das flüchtige Molybdänprodukt nebst einer bedeutenden Menge Fluorwasserstoffsäure. Letztere wurde durch Einleiten von Kohlensäure ausgetrieben.

Das neue Produkt erwies sich beim Entfernen desselben aus den Gefäßen als zerfließlich und zersetzte sich allmählich unter Bildung eines „blauen Molybdänoxyds“. Es griff Glas an, war unlöslich, oder fast unlöslich in Wasser, löste sich jedoch in Fluorwasserstoffsäure zu einer farblosen Flüssigkeit. Teile davon wurden so schnell als möglich in Platintiegeln abgewogen und das Molybdän als dreifaches Oxyd durch Abdampfen mit Salpetersäure und darauffolgendes gelindes Erhitzen bestimmt. Molybdän-Bestimmung:

	MoO ₃	Mo
0.0526 g Substanz gaben	0.0479 g	= 60.70 %
0.1066 „ „ „	0.0967 „	= 60.66 „
0.1166 „ „ „	0.1051 „	= 60.08 „
0.1265 „ „ „	0.1164 „	= 61.35 „

Der Durchschnitt in diesen Bestimmungen beträgt 60.69 % Mo

Indem wir in Betracht ziehen, daß dieses Präparat auf dieselbe Weise gebildet wurde, wie das Molybdänsesquioxydtrabromid, ergibt sich bei Vergleichung der Resultate, daß dieselben sehr genau mit einem Oxyfluorid von entsprechender Formel Mo₂O₃Fl₄, welches 60.76 % Mo verlangt, übereinstimmen.

Beim Experimentieren mit obigem Oxyfluorid beobachteten wir mehrere Male die Bildung einer farblosen Flüssigkeit in geringer Menge, welche beim Verdampfen mit Salpetersäure eine beträchtliche Menge Molybdänsäure hinterließ. Dieselbe ist vielleicht analog der sehr flüchtigen Verbindung MoO₃.2HCl und der unbeständigen

flüssigen $\text{MoO}_3 \cdot 3\text{HBr}$. Wir versuchten ihre Zusammensetzung festzustellen, stießen aber bei der Gewinnung wirklich reinen Materials auf so große Schwierigkeiten, daß wir den Versuch endlich aufgaben. Das Verfahren zur Gewinnung dieses Präparates ist mit großen Unannehmlichkeiten verbunden, und die Ausbeute erwies sich als höchst ungewiß.

Nur ein anderes Molybdän-Oxyfluorid ist bekannt, nämlich das von SCHULZE¹ durch Zusammenschmelzen metallischer Fluoride mit Molybdänsäure bei Ausschluss der Luft dargestellte, welches die Formel $\text{MoO}_3 \cdot \text{F}_2$ hat.

Wenn wir die Einwirkung gasförmiger Haloidsäuren auf Molybdänsäure zusammenfassen, so ergibt sich erstens, daß Salzsäuregas die Säure in eine feste, sehr flüchtige Verbindung, $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{HCl}$, verwandelt; zweitens, daß Bromwasserstoffsäure Molybdänsäure in eine flüchtige, bräunlich gelbe Flüssigkeit, $\text{MoO}_3 \cdot 3\text{HBr}$, verändert, welche bei niedrigen Temperaturgraden und vermindertem Druck in langen gelben Nadeln auftritt und außerdem eine schön krystallisierte feste Verbindung von der Formel $\text{Mo}_2\text{O}_3 \cdot \text{Br}_4$; drittens, daß Jodwasserstoffsäure Molybdänsäure zu einem neuen Oxyd $\text{Mo}_4\text{O}_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ reduziert; viertens, daß Fluorwasserstoffsäure Molybdänsäure in zum wenigsten ein wohlgeformtes, jedoch flüchtiges Produkt verwandelt, dessen Zusammensetzung durch die Formel $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{F}_4$ dargestellt wird.

PÜTTBACH² teilt die bekannten Molybdänoxychloride in zwei Klassen:

Gesättigte	und	ungesättigte
MoOCl_4		$\text{Mo}_3\text{O}_3\text{Cl}_7$
$\text{Mo}_2\text{O}_3\text{Cl}_6$		—
$\text{Mo}_3\text{O}_5\text{Cl}_8$		$\text{Mo}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$
MoO_2Cl_2		—

Nur ein Oxybromid ist bekannt mit der Formel MoO_2Br_2 . Durch unsere Versuche reiht sich diesem die Verbindung $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{Br}_4$ an, welches $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ entsprechen würde. Letzteres ist von leicht brauner Farbe, während ersteres tief purpurrot ist. SCHULZES Oxyfluorid würde MoO_2Cl_2 und MoO_2Br_2 entsprechen, während das von uns dargestellte mit $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ und $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{Br}_4$ übereinstimmt. PÜTTBACHS Einteilung setzt das Vorhandensein eines sechswertigen Molybdänatoms in den gesättigten Verbindungen voraus, während die ungesättigten als von zwei Molekülen MoCl_5 abgeleitet angesehen

¹ Journ. pr. Chem. (N. P.) 21, 442.

² An. 201, 137.

werden, in welchen für äquivalente Chlormengen Sauerstoff substituiert wird.

Unserem Oxybromid $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{Br}_4$ und Oxyfluorid $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{Fl}_4$ mag ein ähnlicher Ursprung zugeschrieben werden, wenn auch das ihnen entsprechende Pentabromid und Pentafluorid nicht bekannt ist. Die Verbindung $\text{MoO}_3 \cdot 3\text{HBr}$, wie auch $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{HCl}$ setzt das Vorhandensein eines sechswertigen Molybdänatoms voraus und mag eigentlich als ein Hydroxybromid von der Formel $\text{Mo}(\text{OH})_3\text{Br}_3$ und als ein Derivat des unbekannten Hexabromids MoBr_6 betrachtet werden.

Chemisches Laboratorium der Universität von Pennsylvanien. 15. April 1893.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. April 1893.

Zur Kenntnis der Palladiumsulfide.

Von

P. PETRENKO-KRITSCHENKO.

Unter den Schwefelverbindungen des Palladiums wird PdS zu den am wenigsten untersuchten gezählt. Zwar hatten schon BERZELIUS¹ und VAUQUELIN² Versuche angestellt, um diese Verbindung darzustellen; sie konnten aber kein bestimmtes Resultat erhalten, weil ihre analytischen Daten von den theoretischen um 4—6% abweichen. Viel bessere Resultate erhielt FELLENBERG,³ der PdS durch Fällen eines Palladiumoxydulsalzes mit H₂S bereitete; seine Analyse ergab 75.65% Pd, anstatt der theoretischen 76.86%. Es ist aber zu bemerken, daß die von FELLENBERG eingeschlagene Methode der Analyse nicht geeignet ist, großes Vertrauen zu erwecken. Er glühte nämlich das Schwefelpalladium in einem Strom von Wasserstoff und wog den Rückstand als Palladinm; es ist aber aus SCHNEIDERS Versuchen bekannt,⁴ daß die Schwefelverbindungen des Palladiums durch H sehr schwer zersetzt werden, und es scheint deshalb nicht einwandfrei, den bei dieser Reaktion erhaltenen Rückstand für vollständig reines Metall anzunehmen.

Außerdem ist darauf hinzuweisen, daß die Eigenschaften des bisher als PdS angesprochenen Körpers sehr ähnliche sind wie diejenigen der besser charakterisierten Verbindung Pd₂S, so daß eine erneute Untersuchung des Palladiumsulfüres erwünscht erschien. Dieselbe wurde auf Veranlassung des Herrn Prof. G. KRÜSS unternommen, und ich möchte kurz über die bis jetzt erhaltenen Resultate berichten.

Um PdS darzustellen, habe ich eine schwach mit HCl angesäuerte Lösung eines Palladiumoxydulsalzes mit H₂S gefällt und den erhaltenen amorphen schwarzen Niederschlag mit heißem Wasser, Alkohol, CS₂, wieder mit Alkohol und schließlich mit Äther gewaschen. Vor der Analyse wurde die Substanz in einem CO₂-Strom bei 150° ge-

¹ *Pogg. Ann.* **13**, 454. — ² *Ann. Chim. Phys.* **88**, 167.

³ *Pogg. Ann.* **50**, 61. — ⁴ *Journ. pr. Chem.* **3**, 115.

trocknet. Die Analyse wurde in der Art ausgeführt, daß das Sulfid durch längeres Erwärmen mit Salpetersäure oxydiert und in der von Salpetersäure freien Lösung zuerst Pd¹ und im Filtrat S bestimmt wurden.

1.	0.1702 g Substanz gaben	0.1274 g Pd und	0.3175 BaSO ₄
2.	0.0851 " " "	0.0636 " " "	0.1590 "
3.	0.1403 " " "	" " "	0.2589 "

Berechnet für PdS		Gefunden		
		1	2	3
Pd	76.86%	74.85	74.73	—
S	23.14 "	25.60	25.64	25.38

Meine analytischen Daten weichen noch mehr von den für PdS berechneten ab, als es in FELLEBERGS Versuchen der Fall war. Vielleicht ist die ziemlich große Abweichung der Zusammensetzung des Sulfids von PdS durch die Schwierigkeit zu erklären, die letzten Spuren von Schwefel aus der Verbindung zu entfernen. Wie dem auch sei, die Frage über die Existenz von PdS kann noch als offen betrachtet werden, da weder FELLEBERGS Analysen noch die meinigen die Existenz dieser Verbindung wirklich beweisen.

Außer den beschriebenen Versuchen habe ich noch probiert, PdS durch Erwärmen von K₂PdCl₄ in einem H₂S-Strom bei verschiedenen Temperaturen auf trockenem Wege darzustellen.

Der eigentliche Zweck des Versuches, PdS zu bekommen, wurde nicht erreicht; es sind aber Resultate erhalten worden, die vielleicht von Interesse sind, da sie Fingerzeige in Bezug auf den Übergang der verschiedenen Schwefelverbindungen des Palladiums ineinander zu enthalten scheinen.²

Vorläufige Versuche hatten ergeben, daß die Reaktion von trockenem H₂S auf K₂PdCl₄ bei 150° anfängt und im Verlauf von zwei Stunden ihren Abschluß findet, eine weitere Erwärmung in den Grenzen von 160—200° verändert das Produkt nicht. Bei ungefähr 240° fängt dann eine neue Reaktion an, die aber auch schnell vollendet wird, und eine noch weitere Erwärmung in den Grenzen von 250—300° ruft keine Reaktion hervor.

Die analysierten Proben von schwarzen glänzenden Kryställchen des Sulfids werden mit heißem Wasser, Alkohol, CS₂ und Äther gewaschen und in einem CO₂-Strom bei 150° getrocknet.

¹ FRENKEL, *Diese Zeitschr.* **1**, 217 (1892).

² SCHNEIDER. *Journ. pr. Chem.* **3**, 103.

Analyse der Substanz, die durch Einwirkung von H_2S auf K_2PdCl_4 bei 190° erhalten wurde:

0.1576 g Substanz gaben 0.1143 Pd und 0.3107 BaSO_4 .

	Berechnet für		Gefunden
	PdS	PdS_2	
Pd	76.86	62.36	72.52
S	23.14	37.64	27.07

Die Reaktion von H_2S auf K_2PdCl_4 bei 290° wurde in zwei Versuchen studiert: in einem ersten Versuche habe ich sehr langsam und allmählich die Temperatur erhöht, in einem zweiten wurde der Apparat schnell bis zu dieser Temperatur erwärmt. Die Analysen haben ergeben, daß man dabei ganz verschiedene Produkte erhält.

Analyse der Substanz, die bei langsamem Erwärmen erhalten wurde:

0.0944 g Substanz gaben 0.0766 Pd und 0.1268 BaSO_4 .

	Berechnet für		Gefunden
	PdS	Pd_2S	
Pd	76.86	86.88	81.14
S	23.14	13.12	18.45

Analyse der Substanz, die bei schnellem Erwärmen erhalten wurde:

0.1887 g Substanz gaben 0.1415 Pd und 0.3490 BaSO_4 .

	Berechnet für		Gefunden
	PdS		
Pd	76.86		74.98
S	23.14		25.38

Es fragt sich nun, wie man diese Resultate deuten soll.

Man kann annehmen, daß bei 190° PdS mit einer Beimengung von Schwefel erhalten wird, bei 290° aber entweder ein reineres PdS oder Produkte seiner Zersetzung, Pd_2S , gemischt mit S. Es ist aber auch nicht ausgeschlossen, daß die analysierten Präparate von vornherein verschiedene Gemische von Pd_2S mit S waren.

Weder die erste noch zweite Erklärung scheint wenig plausibel zu sein, denn es ist ja schwer, zu glauben, daß ein so hoher Gehalt von freiem Schwefel (5—10%) in Präparaten, die sorgfältig mit CS_2 gewaschen waren, enthalten sei.

Mir erscheint als wahrscheinlicher folgende Erklärung: Je nach den verschiedenen Bedingungen der Temperatur und Schnelligkeit des Erwärmens werden verschiedene Gemische von PdS_2 und Pd_2S gebildet: bei 190° ein Gemisch, das vorherrschend PdS_2 enthält, bei 290° entweder ein Gemisch von gleichen Quantitäten Pd_2S und

PdS_2 , oder ein Gemisch beider Sulfide, das jetzt zum größten Teile jedoch aus Pd_2S besteht. Schliesslich ist nochmals darauf hinzuweisen, dass wir auch nach obigen Versuchen keine sicheren analytischen Belege für die Existenz eines Palladiumsulfürs von der Form PdS besitzen.

Chemisches Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Mai 1893.

Über die Zuverlässigkeit der Phosphorsäurebestimmung als Magnesiumphosphat insbesondere nach der Molybdänmethode.

Von

HUGO NEUBAUER,

Assistenten an der agriculturchemischen Versuchstation Pommeritz.

II. Mitteilung.¹

Ehe ich dazu übergehen kann, über das Verfahren von ABESSER, JANI und MÄRCKER zu reden, muß ich die Besprechung einiger Versuche vorausschicken, welche geeignet sind, die etwas verwickelten Verhältnisse aufzuklären, die dabei obwalten.

Wenn man die Phosphorsäure als Magnesiumpyrophosphat bestimmen will, so hat man sich bei der Ausfällung als Magnesiumammoniumphosphat vor zwei entgegengesetzten Fehlern zu hüten. Der Niederschlag darf weder zu wenig, noch zuviel Magnesia enthalten. Es ist deshalb wichtig, das Vorhandensein dieser Fehler durch einfache Reaktionen feststellen zu können. Enthält der Niederschlag zu wenig Magnesia, so ist bei starker Glut eine entsprechende Menge Phosphorsäureanhydrid flüchtig und kann auf die früher angegebene Art nachgewiesen werden. Ob der Niederschlag zuviel Magnesia enthält, läßt sich bequem und sicher in der von TOLLENS angegebenen Weise finden (*Journ. Landwirtsch.* 1882, S. 48). Versetzt man nach seiner Angabe den in Wasser suspendierten geglühten Phosphorsäureniederschlag mit einer geringen Menge einer neutralen, wässerigen Lösung von Silbernitrat, so färbt sich, besonders wenn man erhitzt, ein Niederschlag, welcher überschüssiges Magnesiumoxyd enthält, infolge der Bildung von Silberorthophosphat gelb. Die Reaktion ist genügend empfindlich.

Es gilt nun zu untersuchen, unter welchen Umständen der Phosphorsäureniederschlag die für die genaue Bestimmung allein brauchbare Zusammensetzung MgNH_4PO_4 hat.

Schon aus dem in meiner I. Mitteilung über die Methode von PEITZSCH, ROHN und WAGNER Gesagten geht hervor, daß bei Gegenwart von viel Ammonsalz der Niederschlag unter Umständen zu wenig Mag-

¹ Die I. Mitteilung befindet sich in *dieser Zeitschr.* 2, 45–50 (1892).

nesiumoxyd enthält. Von vornherein liegt auch die Vermutung nahe, daß die Magnesiumchloridmenge, welche beim Ausfällen des Niederschlags zugegen ist, einen wesentlichen Einfluß auf dessen Zusammensetzung ausübt. Deshalb wurden zunächst Versuche mit Phosphorsäurelösung angestellt, welche das Magnesiumchlorid im äquivalenten Verhältnis enthält, also mit einer salzsauren Lösung von Magnesiumammoniumphosphat. Das Präparat war genügend rein, denn es gab nicht die TOLLENSche Reaktion mit Silbernitrat, und 0.3020 g davon verloren beim Glühen nur 0.0002 g P_2O_5 .

50 ccm der Lösung von Magnesiumammoniumphosphat, entsprechend 0,2002 P_2O_5 , wurden mit verschiedenen Mengen Ammonchlorid versetzt und sodann 25 ccm Wasser und 25 ccm 10%ige Ammoniaklösung zugefügt. Der Niederschlag entstand also stets in 100 ccm einer 2½%igen Ammoniaklösung. Es wurden stets Doppelbestimmungen ausgeführt. Nach seiner vollständigen Abscheidung wurde der Niederschlag abfiltriert, ausgewaschen und mit aufgelegtem, mit Magnesiumoxyd versehenem Deckel geglüht. Von den beiden Filtraten wurde das eine mit Phosphorsalzlösung, das andere mit Magnesiamischung in geringer Menge versetzt und das Gewicht der dadurch abgeschiedenen Niederschläge bestimmt.

1. Kein Ammonchlorid zugefügt. Die Lösung enthielt nur soviel, als der zugesetzten Salzsäure entsprach: 0,3 g.

Im Niederschlag:

Als $Mg_2P_2O_7$ gefundene P_2O_5	Flüchtige P_2O_5	Gesamte P_2O_5
0.1996	0.0005	0.2001
0.1996	0.0006	0.2002

Im Filtrat:

P_2O_5 : Spur

MgO : 0.0005 g.

2. Soviel Ammonchlorid zugesetzt, daß beim Ausfällen des Niederschlags 2.5 g zugegen waren.

Im Niederschlag:

Als $Mg_2P_2O_7$ gefundene P_2O_5	Flüchtige P_2O_5	Gesamte P_2O_5
0.1985	0.0016	0.2001
0.1986	0.0016	0.2002

Im Filtrat:

P_2O_5 : Spur
 MgO : 0.0011 g.

3. Soviel Ammonchlorid zugesetzt, dafs beim Ausfällen des Niederschlags 5 g zugegen waren.

Im Niederschlag:

Als $Mg_2P_2O_7$ gefundene P_2O_5	Flüchtige P_2O_5	Gesamte P_2O_5
0.1957	0.0044	0.2001
0.1956	0.0044	0.2000

Im Filtrat:

P_2O_5 : Spur
 MgO : 0.0032 g.

Endlich wurde noch folgender Versuch angestellt: Eine 0.70 g $Mg_2P_2O_7$ entsprechende Menge Magnesiumammoniumphosphat wurde in 10 ccm verdünnter Salzsäure aufgelöst, mit 123 ccm einer übersättigten Ammonchloridlösung und 67 ccm 10%iger Ammoniaklösung versetzt. Der Niederschlag entstand also in 200 ccm einer annähernd gesättigten Ammonchloridlösung. Nach einiger Zeit wurde der Niederschlag von der Lösung getrennt und beide gesondert untersucht.

Im Niederschlag:

Als $Mg_2P_2O_7$ gefundene P_2O_5	Flüchtige P_2O_5	Gesamte P_2O_5
0.4314	0.0156	0.4470

In der Lösung:

P_2O_5 : Mit Molybdänlösung deutlich erkennbar, jedoch zur Bestimmung zu unbedeutend,
 MgO : 0.0127.

Es fällt also auch ohne Magnesiumchloridüberschufs die gesamte Phosphorsäure nieder, selbst in konzentrierter Ammonchloridlösung. Der Niederschlag besitzt aber nie die richtige Zusammensetzung. Er enthält stets zuviel Phosphorsäure, und zwar einen um so gröfseren Überschufs davon, je konzentrierter die Ammonsalzlösung ist, in der er entsteht. Diesen Fehler vermag die Anwesen-

heit einer Magnesiumchloridmenge nicht zu verhindern, welche zur Bildung eines Niederschlags von richtiger Zusammensetzung gerade ausreicht.

Es bleibt nunmehr noch übrig zu untersuchen, wie der Niederschlag zusammengesetzt ist, der bei Magnesiumchloridüberschuß entsteht. Alle hierüber angestellten Versuche zeigten übereinstimmend, daß der bei Magnesiumchloridüberschuß entstehende Niederschlag stets mindestens soviel Magnesia enthält, als der Zusammensetzung MgNH_4PO_4 entspricht, selbst in konzentrierter Ammonsalzlösung. Während also das Ammonsalz einen so wesentlichen Einfluß auf die Zusammensetzung eines ohne Magnesiumsalzüberschuß gefällten Niederschlags ausübt, ist es vollkommen einflußlos, wenn bei der Fällung ein solcher vorhanden ist. Es stand deshalb zu hoffen, daß durch das Füllen bei Magnesiumsalzüberschuß eine genaue Phosphorsäurebestimmung ermöglicht würde. Leider hat sich diese Hoffnung nicht erfüllt, da eine neue Fehlerquelle hinzukommt, die kaum mit vollkommener Sicherheit auszuschließen ist:

Bei Überschuß an Magnesiumsalz fällt nur dann reines MgNH_4PO_4 aus, wenn bei seinem Entstehen bloß gerade soviel freies Ammoniak vorhanden ist, als zu seiner Abscheidung eben ausreicht. Jeder Überschuß an Ammoniak bewirkt, daß der Niederschlag zuviel Magnesia enthält.

Wenn man zu der Phosphorsäurelösung, welche Magnesiumsalz im Überschuß enthält, mit der äußersten Vorsicht so langsam Ammoniaklösung zufügt, daß der Niederschlag vollkommen Zeit findet, sich in neutraler Flüssigkeit abzuscheiden, dann besitzt er die richtige Zusammensetzung. Selbstverständlich muß man schließlich einen Überschuß an Ammoniak zusetzen, um sicher zu sein, daß der Niederschlag sich vollkommen abscheidet. Dieser Überschuß schadet aber nur dann nichts, wenn der Niederschlag schon vollkommen ausgeschieden ist.

Lange glaubte ich, daß es möglich sein müsse, die Ammoniakzugabe so einzurichten, daß ein Niederschlag von der gewünschten Zusammensetzung entsteht, auch wenn nur soviel Sorgfalt beobachtet wird, als praktisch durchführbar erscheint. Ich neutralisierte die ammoniakalische Phosphorsäurelösung mit Salzsäure, d. h. fügte nur soviel zu, bis der entstehende gelbe Niederschlag eben anfang, sich nicht mehr sofort zu lösen und die Lösung nicht mehr nach Ammoniak roch, setzte neutrale ammonchloridhaltige Magnesiumchloridlösung zu

und sodann tropfenweise unter Umrühren soviel verdünnte Ammoniaklösung, bis eben ein Niederschlag entstand. Sowie dies eintrat, hörte ich mit der Ammoniakzugabe auf, liefs eine Weile stehen, fügte noch eine geringe Menge Ammoniak zu und nach abermaliger Pause endlich einen Überschufs davon. Zuweilen erhielt ich bei diesem Verfahren das richtige Ergebnis, in der Regel jedoch wogen die geglühten Niederschläge etwas (0 — 1.5 mg) zuviel und gaben mehr oder weniger stark die TOLLENSsche Reaktion mit Silbernitrat. Es läfst sich nicht leugnen, dafs für viele Zwecke diese Annäherung an die Wahrheit genügt, es wäre aber doch wünschenswert, ein Verfahren zu finden, das noch viel höhere Genauigkeit gewährleistet.

Die Gegenwart von Ammonsalz bei der Fällung in sehr grossen Mengen vermag durchaus nicht zu verhindern, dafs der Niederschlag zuviel Magnesiumoxyd enthält. Diese Erscheinung deutet darauf hin, dafs nicht basische Magnesiumverbindungen mechanisch durch den rasch entstehenden Niederschlag mit niedergerissen werden, sondern dafs bei Ammoniak- und Magnesiumsalzüberschufs ein Teil der Phosphorsäure als Trimagnesiumphosphat fällt.

Die Abscheidung der Phosphorsäure als reines MgNH_4PO_4 scheitert also an der Schwierigkeit, jeden Ammoniaküberschufs beim Entstehen des Niederschlags fernzuhalten. Ich versuchte auch, die Neutralität der Flüssigkeit mit Hilfe eines Indikators zu überwachen, aber ebenfalls ohne Erfolg.

Wenn man die ammoniakalische Lösung von Ammoniumphosphat, die eine grosse Menge von Ammonmolybdat enthält, mit Salzsäure versetzt, solange der sich bildende gelbe Niederschlag immer noch verschwindet, erhält man schliesslich eine Lösung, welche blaues Lakmuspapier rötet, in der wahrscheinlich freie Phosphormolybdänsäure vorhanden ist. Bringt man nun Magnesiumchlorid im Überschufs und sodann Ammoniak zu, so bildet sich jedenfalls zunächst Ammoniumphosphomolybdat, und erst ganz allmählich leitet ein weiterer Zusatz von Ammoniak den Zerfall dieses Moleküls und die Ausscheidung der Phosphorsäure als Magnesiumammoniumphosphat ein. Es erscheint deshalb sehr leicht erklärlich, dafs es ausserordentlich schwierig ist, den gerade ausreichenden Ammoniakzusatz genau zu bemessen.

Auch eine andere Erscheinung, die beim Fällern der Phosphorsäure aus annähernd neutraler Lösung bei Gegenwart von Ammonmolybdat stets eintritt, wird durch diese Überlegung verständlich, nämlich dafs der Niederschlag sehr merkliche und oft sehr störende

Mengen freier Molybdänsäure enthält. Dieselbe rührt von der Zersetzung der Phosphormolybdänsäure durch Ammoniak und Magnesiumchlorid her. Da die freie Molybdänsäure in Wasser schwer löslich ist, scheidet sie sich zugleich mit dem entstehenden Magnesiumammoniumphosphat ab, wird von diesem zum Teil eingehüllt und vermag sich deshalb in dem später zugesetzten Ammoniak nicht vollständig zu lösen.

Die Abscheidung freier Molybdänsäure tritt natürlich nicht ein, wenn schon vor der Phosphorsäurefällung Ammoniak in genügender Menge vorhanden ist. Dann hat das Ammoniak die Molybdänsäure in leicht lösliches Ammonmolybdat verwandelt, das aus dem Phosphorsäureniederschlag vollständig ausgewaschen werden kann.

Die besprochenen Schwierigkeiten bei der Herstellung eines reinen Niederschlags von MgNH_4PO_4 sind nicht so groß bei Abwesenheit von Molybdänsäure und bei nur geringem Magnesiumchloridüberschuss. Ich versuchte deshalb auch dadurch eine genaue Phosphorsäurebestimmung zu ermöglichen, dass der nach PEITZSCH, ROHN und WAGNER gefällte, ausgewaschene Niederschlag in Salzsäure gelöst, mit einer geringen Menge Magnesiumchlorid versetzt und durch Ammoniak vorsichtig wieder ausgefällt wurde. Die Ergebnisse nähern sich der Wahrheit auch vielmehr als die durch einmalige Fällung erhaltenen, sie sind aber immerhin noch nicht zuverlässig genug, überdies zusehr von der Geschicklichkeit und Sorgfalt des Arbeiters abhängig, und das ganze Verfahren ist zu umständlich, um für praktische Zwecke verwertbar zu sein.

Die bisher gefundenen Eigenschaften des Niederschlags von Magnesiumammoniumphosphat geben den Schlüssel zum Verständnis der Ergebnisse, welche die verschiedenen Modifikationen der Molybdänmethode liefern.

Nach PEITZSCH, ROHN und WAGNER fügt man zu einer Lösung von Ammoniumphosphat in überschüssigem Ammoniak nach und nach Magnesiumchlorid. Der Zusatz geschieht langsam genug, dass fast die gesamte Phosphorsäure ausfällt, ehe ein Überschuss an Magnesiumchlorid vorhanden ist. Die anwesenden Ammonsalze haben also Gelegenheit, ihren Einfluss in der oben beschriebenen Weise geltend zu machen. Der Niederschlag enthält deshalb immer zu wenig Magnesia, und beim Glühen ist eine entsprechende Menge Phosphorsäure flüchtig. Von der sehr geringen Phosphorsäuremenge, welche erst bei Magnesiumchloridüberschuss fällt, muss selbstverständlich ein kleiner Teil als Trimagnesiumphosphat fallen, da alle

Bedingungen dazu vorhanden sind. Wenn man aber bedenkt, daß sich ein größerer Niederschlag beim Verfahren nach PEITZSCH, ROHN und WAGNER fast augenblicklich abscheidet, muß man ohne weiteres einsehen, daß diese Spuren Trimagnesiumphosphat überhaupt nicht nachgewiesen werden können. Wohl aber ist es möglich, daß bei der Bestimmung sehr kleiner Phosphorsäuremengen nach dem WAGNERSchen Verfahren der viel langsamer ausfallende Niederschlag erst teilweise oder ganz bei Magnesiumsalzüberschuß entsteht. Deshalb findet man bei der Bestimmung sehr geringer Phosphorsäuremengen leicht zu viel.

Lange nicht so einfach liegen die Verhältnisse beim Verfahren nach ABESSER, JANI und MÄRCKER. In ihrer Abhandlung geben dieselben genaue Regeln zur Bestimmung der Phosphorsäure nach der Molybdänmethode.¹ Sie schreiben vor, den beim Lösen des gelben Niederschlags unvermeidlichen Ammoniaküberschuß mit Salzsäure zu neutralisieren, „bis der entstehende Niederschlag sich nicht mehr schnell, sondern nur allmählich wieder auflöst“, die Magnesiamischung zur „schwach ammoniakalischen Lösung“ zu fügen und sodann $\frac{1}{3}$ des Volumens 10 %ige Ammoniaklösung zuzugeben. Wenn sich aber der durch das Zufügen von Salzsäure entstehende Niederschlag nur noch langsam löst, ist die Flüssigkeit gar nicht mehr ammoniakalisch, sondern schon schwach sauer, wie bereits oben hervorgehoben wurde. Fügt man neutrale Magnesiumchloridlösung hinzu, so entsteht kein Niederschlag; beim Zufügen ammoniakalischer Magnesiumchloridlösung bewirkt jedoch das Ammoniak den Beginn der Abscheidung. Ja es kann sogar der Fall eintreten, daß das verdünnte Ammoniak der Magnesiamischung noch nicht einmal genügt. Dann fällt nur ein Teil des Niederschlags oder gar nichts aus, und die Fällung vollzieht sich erst bei der nachfolgenden Ammoniakzugabe. ABESSER, JANI und MÄRCKER sagen nichts über die Art des Zufügens von Magnesiamischung und Ammoniak. Erst seit dem Erscheinen der Abhandlung von PEITZSCH, ROHN und WAGNER ist es allgemein bekannt, daß das Ergebnis der Bestimmung wesentlich dadurch beeinflusst wird, ob die Fällung schnell oder langsam geschieht. Man sieht, daß die Verhältnisse sehr verschieden sind, unter denen der Niederschlag entstehen kann. Der Einfluß aller dieser Verhältnisse auf das Ergebnis der Bestimmung muß untersucht werden.

¹ *Zeitschr. anal. Chem.* 12, 239.

Nach dem, was oben über die Eigenschaften des Niederschlags gesagt wurde, sind drei verschiedene Zustände bei seinem Entstehen besonders zu beachten:

1. Der Niederschlag entsteht in neutraler oder ammoniakalischer Lösung, die keinen Magnesiumsalzüberschufs enthält. Die Folge ist: Die in der Flüssigkeit vorhandenen Ammonsalze bewirken, daß der Niederschlag weniger Magnesia enthält, als der normalen Zusammensetzung entspricht. Dann ist ein Teil der Phosphorsäure bei starker Glut flüchtig, und das Ergebnis fällt zu niedrig aus.

2. Der Niederschlag entsteht bei Magnesiumsalzüberschufs, und während seiner Abscheidung ist niemals Ammoniaküberschufs vorhanden. Die Folge ist: Der Niederschlag besitzt die normale Zusammensetzung, das Ergebnis fällt richtig aus.

3. Der Niederschlag entsteht bei Magnesiumsalzüberschufs, und während seiner Abscheidung ist stets Ammoniaküberschufs vorhanden. Die Folge ist: Der Niederschlag enthält mehr Magnesiumoxyd, als der normalen Zusammensetzung entspricht, das Ergebnis fällt zu hoch aus.

Vergegenwärtigt man sich die praktische Ausführung der Fällung nach ABESSER, JANI und MÄRCKER, so sieht man leicht ein, daß dabei folgendes eintreten kann:

A. Der gesamte Niederschlag bildet sich im Zustand 1. Dies geschieht, wenn das Ammoniak der Magnesiamischung, mit der tropfenweise unter Umrühren gefällt wird, so stark ist, daß alle Phosphorsäure ohne Magnesiaüberschufs in der Flüssigkeit ausfällt. Der darauf folgende Magnesiumchlorid- und Ammoniakzusatz ist dann einflusslos, und das Ergebnis stimmt mit dem nach dem WAGNERSchen Verfahren erhaltenen überein.

B. Bei der Bildung des Niederschlags treten nacheinander alle drei Zustände ein. Dies geschieht, wenn man tropfenweise unter Umrühren die Magnesiamischung zugiebt und das Ammoniak derselben von solcher Konzentration ist, daß die Abscheidung des Niederschlags bei Magnesiamangel beginnt, aber bei Magnesiaüberschufs noch andauert. Hier können sich die Fehler fast ausgleichen.

Die Bildung des Niederschlags ausschließlich im Zustand 2 ist, wie oben dargelegt wurde, praktisch nicht durchführbar.

C. Wenn man tropfenweise unter Umrühren Magnesiamischung und Ammoniak zugiebt, bildet sich der Niederschlag meist nur im 2. und 3. Zustand. Das 2^{1/2}°ige Ammoniak der üblichen Magnesiamischung ist so schwach, daß der Niederschlag erst bei Magnesiaüberschuß zu entstehen beginnt. Dann wird das Ergebnis zu hoch und zwar um so mehr, je schneller man die Fällung ausführt, ein je geringerer Teil des Niederschlags sich also in neutraler Flüssigkeit bilden kann.

D. Im 3. Zustand allein bildet sich der Niederschlag, wenn man Magnesiamischung und Ammoniak schnell zufügt. Das Ergebnis ist dann noch mehr zu hoch als bei C.

Alle diese Folgerungen aus den Eigenschaften des Niederschlags werden durch den direkten Versuch mit Phosphorsäurebestimmungen nach ABESSER, JANI und MÄCKER vollkommen bestätigt. Auch die Ergebnisse der Citratmethode, also der Phosphorsäurefällung in ammoniakalischer Lösung mit Magnesiamischung bei Gegenwart von viel Ammoncitrat, bestätigen die bisher gewonnenen Ansichten über die Eigenschaften des Magnesiumammoniumphosphats. Das Ammoncitrat verhindert fast ganz das Ausfallen von Calcium-, Eisen-, Aluminiumphosphat in ammoniakalischer Flüssigkeit, deshalb wird die auf diese Thatsache gegründete Citratmethode, die schnell zum Ziele führt, sehr häufig verwendet, obwohl allgemein bekannt ist, daß die annähernd richtigen Ergebnisse derselben nur durch Ausgleichung zweier Fehler zu stande kommen: Einerseits enthält der Niederschlag stets Kalk und giebt die TOLLENSsche Reaktion auf Orthophosphat und andererseits wird eine geringe Menge Phosphorsäure am Ausfallen verhindert. — Das Ammoncitrat verzögert die Abscheidung des Niederschlags so, daß derselbe erst nach dem Zufügen der gesamten Magnesiamischung zu entstehen anfängt. Der Niederschlag bildet sich also im Zustand 3 und muß deshalb auch bei Abwesenheit von Kalk die TOLLENSsche Reaktion geben, weil er Trimagnesiumphosphat enthält. Fügt man aber absichtlich zu einer Ammoncitrat enthaltenden ammoniakalischen Phosphorsäurelösung, die jedoch frei von allen Basen ist, die mit Phosphorsäure schwer lösliche Verbindungen eingehen können, so langsam Magnesiamischung, daß sich die Hauptmenge des Niederschlags bei Magnesiumchloridmangel bildet, dann fällt der größte Teil im Zustand 1 und nur ein geringerer Teil im Zustand 3 aus. Es muß also bei starker Glut Phosphorsäure flüchtig sein. Alles dies wird durch den Versuch bestätigt; nur zeigt sich, daß auch trotz des

schnellen Zufügens der Magnesiamischung eine kleine Menge der gefällten Phosphorsäure flüchtig ist. Diese Erscheinung erklärt sich daraus, daß sich aus kalkfreier Phosphorsäurelösung der Niederschlag trotz der Gegenwart von Ammoncitrat ziemlich schnell abzuscheiden beginnt, daß also doch auch beim schnellen Zufügen des Fällungsmittels eine geringe Menge Phosphorsäure bei Magnesiabmangel ausfällt.

Im folgenden sind nun die Ergebnisse einiger Phosphorsäurebestimmungen in einer Natriumphosphatlösung nach dem Verfahren von ABESSER, JANI und MÄRCKER und der Citratmethode zusammengestellt. Zum Vergleich ist auch das Resultat der direkten Fällung mit Magnesiamischung, das nach dem Verfahren von PEITZSCH, ROHN und WAGNER und das nach der von mir versuchten und oben (S. 254) beschriebenen Modifikation der Molybdänmethode erhaltene mit angeführt. Der Phosphorsäuregehalt der Lösung wurde in der später zu beschreibenden Weise festgestellt. Bei jeder Bestimmung wurde, wie stets, das Glühen der vollkommen weißen Niederschläge solange fortgesetzt, bis dieselben, längere Zeit über dem Gebläse erhitzt, durchaus nicht mehr an Gewicht abnahmen. Die geglühten Niederschläge wurden mit der TOLLENSschen Reaktion auf Trimagnesiumphosphat geprüft und während des Glühens etwa flüchtige Phosphorsäure durch das Auflegen mit Magnesiumoxyd versehener Deckel festgehalten. Bei den durch direkte Fällung, nach der WAGNERSchen und der Citratmethode erhaltenen Niederschlägen konnte auf diese Weise auch die Menge der flüchtigen Phosphorsäure ermittelt werden. Selbstverständlich überzeugte ich mich vorher auf das genaueste, daß die mit Magnesiumoxyd versehenen Tiegeldeckel nicht unter dem Einfluß des verbrennenden Gases allein an Gewicht zunahmen. Bei hohem Schwefelgehalt des Gases ist ein solcher Fall wohl denkbar. Die quantitative Bestimmung gelingt nicht, wenn ein Teil der Phosphorsäure in annähernd neutraler Lösung gefallen ist, wegen der großen Menge beigemengter Molybdänsäure. Diese wird in der Hitze leicht teilweise reduziert und kann in diesem Zustande von dem präparierten Deckel nicht mehr vollständig durch Erhitzen entfernt werden, selbst nicht in einer Atmosphäre von reinem Sauerstoff oder Stickstoffsauerstoffverbindungen. Ich mußte mich deshalb in diesem Falle auf qualitative Prüfung beschränken.

Aus dem bisher Gesagten geht hervor: Die Ergebnisse der Molybdänmethode sowohl in der Modifikation von PEITZSCH, ROHN und WAGNER als in der von ABESSER, JANI und MÄRCKER ent-

Analysen von Dinatriumphosphatlösung.

Zur Analyse verwandt 50 ccm Lösung = 0.1450 P_2O_5 , entsprechend 0.2266 $Mg_2P_2O_7$.

	Gewicht des geglühten Niederschlags	Abweichung vom richtigen Gewicht	Flüchtige P ₂ O ₅	TOLLENSche Reaktion
A. Molybdänmethode.				
1. Nach ABESSER, JANI und MÄCKER.				
Fällung schnell	0.2305	+ 0.0039	keine P ₂ O ₅ flüchtig	sehr starke Gelbfärbung
	0.2320	+ 0.0054		
	0.2299	+ 0.0033		
	0.2301	+ 0.0035		
Fällung langsam	0.2281	+ 0.0015		
	0.2283	+ 0.0017		
	0.2288	+ 0.0022		
	0.2279	+ 0.0013		
Fällung mit sehr stark ammoniakal. Magne- siamischung, so dafs der Niederschlag bei Magnesiummangel ent- steht.	0.2235	— 0.0031	viel P ₂ O ₅ flüchtig	keine Gelbfärbung
	0.2235	— 0.0031		
2. Nach PEITZSCH, ROHN und WAGNER.				
	0.2230	— 0.0036	0.0021 flüch.	keine Gelbfärbung
	0.2233	— 0.0033	0.0021 lig	
3. In der von mir ver- suchten Weise (s. Seite 254).				
	0.2270	+ 0.0004	keine P ₂ O ₅ flüchtig	schwache Gelbfärbung
	0.2278	+ 0.0012		
B. Citratmethode.				
Magnesiummischung schnell zugefügt	0.2262	— 0.0004	0.0011 flüchtig	deutliche Gelbfärbung
Magnesiummisch. äußerst langsam zugefügt	0.2188	— 0.0078	0.0054 flüchtig	
C. Direkte Fällung.				
Zur Phosphorsäurelösung				
20 cem 10 ⁰ /oige Ammo- niaklösung gefügt und sodann sehr vorsichtig Magnesiummischung.	0.2266	0.0000	0.0002 flüch.	sehr schwache Gelbfärbung
	0.2272	+ 0.0006	0.0001 lig	

sprechen keineswegs hohen Anforderungen an Zuverlässigkeit. Es erscheint überhaupt praktisch unmöglich, die Phosphorsäure, deren Menge man nach der Molybdänmethode finden will, stets in vollkommen reines Magnesiumpyrophosphat quantitativ überzuführen. Die genaue Ermittlung des Phosphorsäuregehaltes einer Substanz ist darum nur noch möglich durch Korrektion des Analysenbefundes, vorausgesetzt, daß sich der Analysenfehler bei derselben Phosphorsäuremenge konstant erweist. Nun ist oben dargelegt worden, daß die Ergebnisse nach MÄRCKER zwar der Wahrheit oft näher kommen als die der WAGNERSchen Ausführungsweise, aber von so vielen Umständen abhängen, daß Parallelanalysen schwerlich gut übereinstimmen können. Überdies ist die Ausführung der Methode in manchen Punkten unbequem. Besonders die zugleich mit dem Niederschlag ausfallende Molybdänsäure (siehe S. 255 und 256) ist sehr lästig. Ihre vollständige Entfernung beim Glühen erfordert Geschicklichkeit und Übung und oft ebensoviel Zeit als das Austreiben der flüchtigen Phosphorsäure beim WAGNERSchen Verfahren. Dagegen ist das letztere sehr bequem in der Ausführung und zeigt so einfache Verhältnisse, daß seine Resultate gut übereinstimmen müssen, wenn die leicht verständlichen Vorsichtsmafsregeln beobachtet werden.

Ich habe deshalb die Analysenfehler beim Verfahren nach PEITZSCH, ROHN und WAGNER festzustellen versucht und diese Bestimmungen zu Grunde gelegt für eine Korrektionstafel, deren Gebrauch ich zu Phosphorsäureanalysen empfehle. Als Ausgangsmaterial diente eine Orthophosphorsäurelösung, aus frisch bereitetem Silberphosphat in der für „oben“ früher¹ beschriebenen Weise unter sorgsamer Beobachtung aller bekannten Vorsichtsmafsregeln dargestellt, so daß die zu jeder Bestimmung verwandte Phosphorsäuremenge mit möglichster Sicherheit genau bekannt war.

Die gesamte Phosphorsäurelösung wog 1503.76 g und enthielt nach der Rechnung 5.08403 g P_2O_5 . 1 g der Lösung entsprach also 3.3809 mg P_2O_5 . Um zu Parallelbestimmungen mehrere wenigstens bis auf 0.015 ccm gleich grofse Volumina abmessen zu können, wurde eine Bürette mit Schwimmer benutzt und eines der abgemessenen Volumina stets gewogen. Die Bestimmungen sind also unabhängig von Mefsgefäfsfehlern.. Kaum hervorgehoben braucht zu werden, daß ich mit vollkommen zuverlässiger Wage, genauen Gewichten, erprobten Platintiegeln etc. arbeitete, um jeden fremden Einfluß,

¹ Siehe diese Zeitschr. 2, 47.

soweit überhaupt möglich, auszuschließen. Die Analysen, deren Ergebnisse hier tabellarisch zusammengestellt sind, wurden genau nach der später folgenden Vorschrift ausgeführt. Stets wurde als Gewichtsverhältnis zwischen $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ und der entsprechenden Menge P_2O_5 100 : 64 angenommen.

Dafs der Fehler bei der Bestimmung einzig und allein durch die Flüchtigkeit eines Teiles der Phosphorsäure bei hoher Glut bedingt ist, zeigt wiederum die Zunahme des mit Magnesiumoxyd versehenen Tiegeldeckels. Dieselbe bietet eine hübsche Kontrolle für die Richtigkeit des Untersuchungsergebnisses und ein bequemes Mittel für den Analytiker, bei jeder Phosphorsäureanalyse den Fehler selbst zu bestimmen. Nur ist es dann nötig, den Niederschlag sorgsam von Ammonmolybdat auszuwaschen und sich die Gewifsheit zu verschaffen, dafs der Schwefelgehalt des Heizgases keine Fehlerquelle bildet. Nur bei der Bestimmung sehr hoher Phosphorsäuremengen bleibt die Tiegeldeckelzunahme etwas hinter dem Phosphorsäureverlust zurück, vielleicht blofs deshalb, weil das Magnesiumoxyd nicht im stande ist, soviel Phosphorsäure schnell genug zu binden.

Eine übersichtliche Korrektionsstafel erhält man, wenn man die durch die Analyse gefundenen Mengen Pyrophosphat als Abscissen, die zugehörigen Phosphorsäureverluste, auch in Magnesiumpyrophosphat ausgedrückt, als Ordinaten einer Kurve in ein rechtwinkliges Koordinatensystem einträgt, wie es auf beigegebener Skizze geschehen ist. (Siehe Seite 266.)

Bei der Bestimmung der Phosphorsäure befolge man nachstehende Vorschrift:

Die Abscheidung der Phosphorsäure mit Molybdänlösung und das Auswaschen des gelben Niederschlags geschieht nach den bewährten Regeln. Man hüte sich nur vor Abscheidung freier Molybdänsäure durch zu hohes Erhitzen oder zu langes Stehenlassen. Der ausgewaschene Niederschlag von Ammoniumphosphomolybdat wird in 100 ccm kalter 2 $\frac{1}{2}$ %iger Ammoniaklösung gelöst und sodann tropfenweise unter Umrühren mit ungefähr soviel Kubikcentimeter der üblichen Magnesiummischung¹ versetzt, als Centigramme P_2O_5 vorhanden sind. Um einen Anhalt über die Geschwindigkeit des Zutropfens zu geben, sei gesagt, dafs das Zufügen von 10 ccm mindestens 1 Minute in Anspruch nehmen

¹ 55 g krystallisiertes Magnesiumchlorid und 70 g Ammonchlorid in 1 l 2 $\frac{1}{2}$ %iger Ammoniakflüssigkeit gelöst.

Zur Bestimmung verwandt:		Gewicht des geglühten Niederschlags:		Verlust bei der Analyse:		Zunahme des MgO- Deckels:
$P_2O_5 = Mg_2P_2O_7$		$Mg_2P_2O_7 = P_2O_5$		$Mg_2P_2O_7 = P_2O_5$		P_2O_5
0.04998	0.0781	0.0778	0.04979	0.0003	0.0002	0.0002
		0.0778	0.04979	0.0003	0.0002	0.0002
0.07465	0.1166	Mittel: 0.0778	0.04979	0.0003	0.0002	0.0002
		0.1160	0.07424	0.0006	0.0004	0.0005
		0.1158	0.07411	0.0008	0.0005	0.0005
0.09975	0.1559	Mittel: 0.1159	0.07418	0.0007	0.0005	0.0005
		0.1545	0.09888	0.0014	0.0009	0.0009
		0.1543	0.09875	0.0016	0.0010	0.0011
0.12487	0.1951	Mittel: 0.1544	0.09882	0.0015	0.0009	0.0010
		0.1919	0.12282	0.0032	0.0021	0.0020
		0.1920	0.12288	0.0031	0.0020	0.0021
0.14998	0.2343	Mittel: 0.1920	0.12285	0.0031	0.0020	0.0021
		0.2305	0.14752	0.0038	0.0025	0.0023
		0.2307	0.14765	0.0036	0.0023	0.0022
0.17465	0.2729	Mittel: 0.2306	0.14759	0.0037	0.0024	0.0023
		0.2677	0.17133	0.0052	0.0033	0.0027
		0.2684	0.17179	0.0045	0.0029	0.0027
0.19965	0.3120	Mittel: 0.2681	0.17156	0.0048	0.0031	0.0027
		0.3042	0.19469	0.0078	0.0050	0.0039
		0.3052	0.19533	0.0068	0.0043	0.0035
0.22467	0.3510	Mittel: 0.3047	0.19501	0.0073	0.0047	0.0037
		0.3406	0.21798	0.0104	0.0067	0.0060
		0.3402	0.21773	0.0108	0.0069	0.0062
		Mittel: 0.3404	0.21786	0.0106	0.0068	0.0061

möge. Ein viel schnellerer Zusatz ist nicht ratsam. Nach dem Fällen wird der Niederschlag einmal kräftig umgerührt und nach mindestens 3stündigem Stehen filtriert, mit $2\frac{1}{2}\%$ igem Ammoniak bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen, getrocknet, mitsamt dem Filter in einen wohlgereinigten, über dem Gebläse gut ausgeglühten Platintiegel gebracht und geglüht. Nachdem das Filter bei schief liegendem Tiegel verkohlt ist, darf die Hitze nur allmählich gesteigert werden und solange nicht über mittlere Rotglut hinausgehen, bis der Niederschlag ganz weiß erscheint.

Es ist grundfalsch, durch starke Glut das Verbrennen der letzten Kohlereste beschleunigen zu wollen. Erst einen vollkommen weißen Niederschlag setze man der Gebläsehitze aus und zwar so lange, bis das Gewicht des Niederschlags auch nach längerem (halbstündigem) Glühen vollkommen konstant bleibt. Auf diese letztere Vorschrift muß besonders sorgfältig geachtet werden. (Reines Magnesiumpyrophosphat und ein guter Platintiegel nehmen selbst nach stundenlangem Glühen kein einziges Zehntelmilligramm ab.) Zur gewogenen Menge $Mg_2P_2O_7$ addiere man die entsprechende Korrektionszahl der Tafel (siehe folgende Seite). Die Summe, mit 0,64 multipliziert, ergibt das Gewicht der zur Analyse verwandten Menge P_2O_5 .

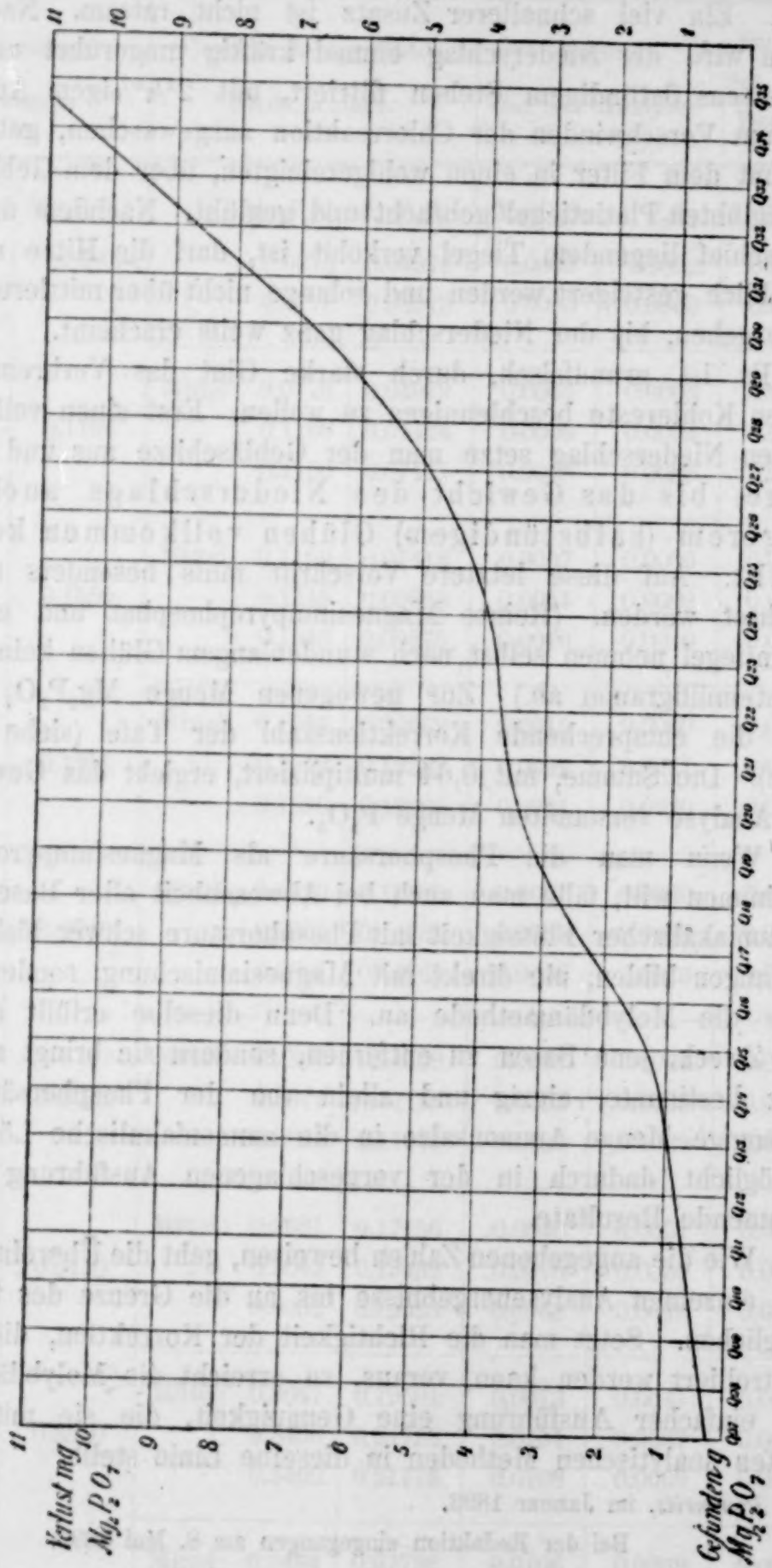
Wenn man die Phosphorsäure als Magnesiumpyrophosphat bestimmen will, fälle man auch bei Abwesenheit aller Basen, die in ammoniakalischer Flüssigkeit mit Phosphorsäure schwer lösliche Verbindungen bilden, nie direkt mit Magnesiummischung, sondern wende stets die Molybdänmethode an. Denn dieselbe erfüllt nicht nur den Zweck, jene Basen zu entfernen, sondern sie bringt auch eine ganz bestimmte, einzig und allein von der Phosphorsäuremenge abhängige Menge Ammonsalze in die ammoniakalische Lösung und ermöglicht dadurch in der vorgeschlagenen Ausführung übereinstimmende Resultate.

Wie die angegebenen Zahlen beweisen, geht die Übereinstimmung der einzelnen Analysenergebnisse bis an die Grenze des überhaupt Möglichen. Setzt man die Richtigkeit der Korrektion, die ja stets kontrolliert werden kann, voraus, so erreicht die Molybdänmethode bei einfacher Ausführung eine Genauigkeit, die sie mit unseren besten analytischen Methoden in dieselbe Linie stellt.

Pommritz, im Januar 1893.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. Mai 1893.

Correctionstafel zur Phosphorsäurebestimmung.



Elektrolytische Trennungen.

Von

EDGAR F. SMITH und J. BIRD MOYER.

In einer früheren Mitteilung bewiesen wir durch eine hinreichende Anzahl sorgfältig angestellter Versuche, daß Quecksilber und Wismut in salpetersaurer Lösung elektrolytisch nicht trennbar sind. Diese Beobachtungen stimmen mit den von SMITH und SALTAR¹ gemachten überein, da sie endgültig bewiesen, daß Kupfer und Wismut unter entsprechenden Bedingungen nicht getrennt werden können, und ferner, daß die Behauptung, Wismut und Blei seien unter diesen Umständen trennbar, unrichtig ist. Indem wir unsere ursprüngliche Idee, die Elektrolyse von Metallen in Gegenwart freier Salpetersäure zu studieren, festhielten, erhielten wir auf diesem Gebiete unserer Forschungen die folgenden Resultate. Wir erwarteten natürlicherweise nur geringe Schwierigkeiten, und unsere Voraussetzung in dieser Beziehung erwies sich als richtig.

Quecksilber von Blei.

1. 10 ccm salpetersaurer Quecksilberoxydlösung (= 0.1150 g metallisches Quecksilber), 1 ccm salpetersaurer Bleilösung (= 0.0126 g Bleisuperoxyd) und 25 ccm Salpetersäure, spez. Gew. 1.3, wurden auf 175 ccm verdünnt und der Einwirkung eines Stromes unterworfen, welcher 1.3 ccm Knallgas in der Minute erzeugte. Das niedergeschlagene Quecksilber wog 0.1151 g und das Bleisuperoxyd 0.0123 g. Eine Untersuchung des Quecksilbers erwies die Abwesenheit etwa beigemengter Bleiteilchen.

2. Bei diesem Versuch waren die Blei- und Quecksilbermengen dieselben wie in 1.; das Salpetersäurevolumen wurde auf 30 ccm erhöht, während der Strom 1.8 ccm Knallgas in der Minute anzeigte. Der Quecksilberniederschlag wog 0.1150 g und das Bleisuperoxyd 0.0126 g.

In drei anderen Versuchen, bei welchen die Volumina der zugesetzten Salpetersäure (spez. Gew. 1.3) resp. 5, 10 und 15 ccm

¹ *Jr. Analyt. and App. Chem.* 7, 128.

betrogen, enthielt das niedergeschlagene Quecksilber metallisches Blei in verschiedenen, aber beträchtlichen Mengen.

Quecksilber von Blei und Wismut.

In unseren früheren Mitteilungen erwähnten wir die Analyse einer Legierung von Zinn, Quecksilber, Blei und Wismut, welche CLASSEN¹ andeutet, und wir zeigten, daß der Analytiker, im Falle er diese Anweisungen befolgt, am Ende nur sehr wenig Wismut vorfinden würde, da es ohne allen Zweifel zusammen mit dem Quecksilber niedergeschlagen worden wäre. Indem wir Zinn unberücksichtigt ließen, unterwarfen wir salpetersaure Lösungen der anderen drei Metalle der Einwirkung des Stromes. Die Lösung enthielt 0.1150 g Quecksilber, 0.0126 g Bleisuperoxyd, 0.0718 g Wismut und 15 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1.3), während die Totalverdünnung 180 ccm betrug. Der Strom erzeugte 1.7 ccm Knallgas in der Minute. Das niedergeschlagene Quecksilber wog 0.1262 g und die Gewichtszunahme der Anode betrug 0.0164 g; Wismut trat an beiden Polen auf und wurde daselbst nachgewiesen.

Ein zweiter und ein dritter Versuch bei erhöhtem Säurevolumen verlief ähnlich. Wir müssen daher — im Falle eine zufriedenstellende Trennung gewünscht wird — dieses Verfahren verwerfen.

Silber von Blei.

Die Trennung bot in den beiden folgenden Versuchen keine besonderen Schwierigkeiten dar, solange wir unter Bedingungen arbeiteten, welche den angegebenen analog waren.

1. 10 ccm einer salpetersauren Silberlösung (= 0.1028 g Silber), 1 ccm salpetersaurer Bleilösung (= 0.0144 g Bleisuperoxyd) und 15 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1.3) mit Totalverdünnung auf 200 ccm wurden der Einwirkung eines Stromes ausgesetzt, welcher 1.8 ccm Knallgas in der Minute erzeugte. Der Silberniederschlag wog 0.1023 g und das Bleisuperoxyd 0.0144 g.

2. Die Bedingungen waren den in 1 angegebenen ähnlich. Das niedergeschlagene Silber wog 0.1028 g und das Bleisuperoxyd 0.0145 g.

Kupfer von Cadmium.

Diese Trennung wurde schon vor langer Zeit von SMITH zufriedenstellend ausgeführt. CLASSEN erwähnt ähnliche Resultate.¹

¹ *Quantitative Analyse durch Elektrolyse*, 3. Aufl., S 147.

² *Ber. deutsch. chem. Ges.* 17, 2473.

Interessierte Leser finden SMITHS Methode genau beschrieben.¹ Die in folgendem angeführten Resultate bestätigen die von SMITH erhaltenen in jeder Beziehung.

1. 10 ccm einer schwefelsauren Kupferoxydlösung (= 0.1341 g Kupfer), 5 ccm einer salpetersauren Cadmiumlösung (= 0.1 g Cadmium) und 5 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1.2) mit einer Totalverdünnung auf 200 ccm wurden einem Strome ausgesetzt, welcher 0.6 ccm elektrolytischen Gases in der Minute erzeugte. Das niedergeschlagene Kupfer wog 0.1346 g und enthielt kein Cadmium.

2. Unter ähnlichen Bedingungen wie in 1 wog das niedergeschlagene Kupfer 0.1341 g. Der Strom gab 0.6 ccm Knallgas in der Minute.

Kupfer von Zink.

Die Metallmengen waren gleich; das Salpetersäurevolumen betrug 5 ccm (spez. Gew. 1.3), die Totalverdünnung 200 ccm, und der Strom erzeugte 1 ccm Knallgas in der Minute. Das niedergeschlagene Kupfer wog 0.1345 g, statt 0.1341 g.

Kupfer von Zink, Kobalt und Nickel.

Die Metallmengen waren gleich; das Salpetersäurevolumen betrug 5 ccm (spez. Gew. 1.3) und die Totalverdünnung 200 ccm. Der Strom erzeugte 0.4 ccm Knallgas in der Minute. Das niedergeschlagene Kupfer wog 0.1339 g.

Kupfer von Eisen und Zink.

Die Metalle waren in gleichen Quantitäten vorhanden. Das Salpetersäurevolumen betrug 5 ccm (spez. Gew. 1.3). Der Strom erzeugte 0.7 ccm Knallgas in der Minute, während die Totalverdünnung dieselbe war, wie die vorher angegebene. Der Metallniederschlag wog 0.1340 g.

Das erhaltene Kupfer wurde bei jeder dieser Trennungen auf die mit ihm gegenwärtigen Metalle geprüft, jedoch erwiesen sich dieselben als abwesend.

Wir wollen hier erwähnen, daß wir bei der Anführung dieser Trennungen des Kupfers von Zink, Nickel, Kobalt und Eisen nicht etwa etwas Neues zu berichten glaubten, da dieselben ja bereits von anderen ausgeführt worden sind, sondern wir wünschten nur unsere

¹ *Am. Chem. Journ.* 2, 41.

Resultate und die Bedingungen, unter welchen sie erhalten wurden, als Wegweiser für diejenigen anzugeben, welche Gelegenheit finden sollten, diese Trennungen vorzunehmen.

Wismut von Cadmium.

1. 5 ccm salpetersaurer Wismutlösung (= 0.0718 g metallisches Wismut), 5 ccm einer salpetersauren Cadmiumlösung (= 0.1 g Cadmium) und 15 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1.1) wurden auf 180 ccm verdünnt und einem Strome ausgesetzt, welcher 1.6 ccm Knallgas in der Minute erzeugte. Das gefällte Wismut wog 0.0716 g statt 0.0718 g.

2. Die Bedingungen bei diesem Versuch waren dieselben, wie die unter 1 angegebenen, nur mit der Ausnahme, daß keine weitere Säuremenge der salpetersauren Lösung der Metalle zugefügt wurde. Das niedergeschlagene Wismut wog 0.0719 g.

Wismut von Zink.

0.0718 g Wismut, 0.1 g Zink gaben, in Gegenwart von 2 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1.3) bei einer Totalverdünnung auf 200 ccm 0.0712 g Wismut unter Einwirkung eines Stromes, welcher 0.4 ccm Knallgas in der Minute erzeugte. Die Anode war leicht gefärbt, und ihre Gewichtszunahme betrug 0.0003 g.

Bei einem zweiten Versuch und unter Zugabe von 1 ccm Säure wog das niedergeschlagene Wismut 0.0717 g. Diese Trennung betrachteten wir demnach als zufriedenstellend.

Wismut von Nickel.

1. 0.0718 g Wismut, 0.1 g Nickel wurden in Gegenwart von 2 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1.3) auf 180 ccm mit Wasser verdünnt. Ein Strom, welcher 0.5 ccm Knallgas in der Minute erzeugte, wirkte auf diese Lösung ein. Die Fällung des Wismuts war eine vollständige, und der Metallniederschlag wog 0.0724 g.

2. Bei diesem Versuche waren die Metallmengen denen unter 1 angegebenen gleich; die Totalverdünnung betrug 200 ccm, das Salpetersäurevolumen vom spezifischen Gewicht 1.3 3 ccm, und der Strom gab 0.2 ccm Knallgas in der Minute. Das niedergeschlagene Wismut wog 0.0716 g.

Ein dritter Versuch gab unter genau denselben Bedingungen wie beim zweiten Versuch 0.0716 g Wismut. Dasselbe enthielt kein Nickel; auf der Anode war kein Niederschlag zu bemerken.

Wismut von Kobalt.

Die Metallmengen wogen: 0.0718 g Wismut und 0.1 g Kobalt; die Salpetersäure (spez. Gew. 1.3) betrug 3 ccm, und der Strom erzeugte 0.2 ccm Knallgas in der Minute. Der Niederschlag von metallischem Wismut wog 0.0714 g, und die Anode war sehr leicht gefärbt.

Weitere Versuche ergaben, daß die Trennung möglich ist.

Es mag von Interesse sein, die Resultate zu erwähnen, welche wir erhielten, wenn Mischungen der oben angeführten Metallsalzlösungen der Elektrolyse unterworfen wurden.

Wismut von Zink, Kobalt und Nickel.

1. 0.0718 g Wismut, 0.1 g Zink, 0.1 g Kobalt und 0.1 g Nickel wurden mit 2 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1.3) gemischt, auf 200 ccm verdünnt und der Einwirkung eines Stromes ausgesetzt, welcher 0.8 ccm Knallgas in der Minute erzeugte. Das niedergeschlagene Wismut wog 0.0739 g, und bei der Prüfung desselben ergab sich, daß Nickel sowohl als Kobalt gegenwärtig waren. Die Anode war mit einem blauen Überzug bedeckt.

Ein zweiter, dritter und vierter Versuch ergab unter nahezu gleichen Bedingungen wie oben das Vorhandensein von 0.0729 g, 0.0738 g und 0.0739 g Wismut, resp. welches letzteres jedoch in jedem Falle mit Kobalt und Nickel versetzt war.

Wismut von Kobalt und Nickel.

Zink wurde bei diesem Versuche ausgeschlossen. Unter Verwendung der übrigen drei Metalle in derselben Menge, wie im vorhergehenden angegeben, sowie eines Salpetersäurevolumens von 3 ccm (spez. Gew. 1.3) wurde die Lösung auf 200 ccm verdünnt und einem Strome ausgesetzt, welcher 0.3 ccm Knallgas in der Minute erzeugte. Das niedergeschlagene Wismut wog 0.0736 g und war nickelhaltig.

Wismut von Kobalt und Zink.

0.0718 g Wismut und 0.1 g Kobalt, sowie 0.1 g Zink in Lösung wurden mit 2 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1.3) gemischt, auf 180 ccm mit Wasser verdünnt und einem Strome ausgesetzt, welcher 0.6 ccm Knallgas in der Minute erzeugte. Das Wismut wog 0.0747 g und enthielt Kobalt, während die Anode mit einem Oxydhäutchen überzogen war.

Wismut von Kobalt, Nickel und Zink.

Bei Verwendung gleicher Metallmengen, wie in den vorhergehenden Versuchen angegeben, und Erhöhung des Säurevolumens auf 5 ccm wog der erhaltene Wismutniederschlag 0.0728 g und enthielt sowohl Kobalt als Nickel.

Bei einem Versuche unter den unten angegebenen Bedingungen gelang es uns, die Trennung aller vorhandenen Metalle zu bewerkstelligen: 0.0718 g Wismut, 0.1 g Zink, 0.1 g Kobalt, 0.1 g Nickel, 8 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1.3), Totalverdünnung 200 ccm und ein Strom, welcher 0.4 ccm Knallgas in der Minute erzeugte, gaben einen Wismutniederschlag von 0.0718 g. Bei der Prüfung desselben ergab sich die Abwesenheit irgend eines der anderen Metalle. Die Anode blieb bei diesem Versuche unverändert. Spätere Versuche waren ebenso erfolgreich, was die Trennung anbetrifft, wiewohl die Anode bei mehreren derselben leicht gefärbt erschien; das Gewicht derselben wurde dadurch nicht mehr als um 0.0004 g erhöht.

Es bleibt noch zu erwähnen, daß das Wismut auf Platinschalen von sechzig bis siebenzig Gramm Gewicht niedergeschlagen wurde. Der Metallniederschlag war in allen den Versuchen, welche Erfolg versprachen, anhaftend und gleichmäßig. Derselbe wurde mit warmem Wasser, Alkohol und Äther gewaschen. Die in allen unseren Versuchen angegebene Stromstärke wurde vermittelt eines Voltameters und unter Einschaltung des Elektrolyten in den Stromumlauf erhalten.

Während wir feststellten, daß die Trennung des Wismut von den verschiedenen erwähnten Metallen möglich ist, solange die von uns festgestellten Bedingungen eingehalten werden, ist es uns nicht entgangen, daß die Verwendung einer salpetersauren Lösung nicht weithin so zufriedenstellende Resultate giebt, als die Behandlung der Metalle in schwefelsaurer Lösung bei Gegenwart von freier Schwefelsäure. Mit letzterer Lösung erhielten SMITH und KUERR¹ ganz ausgezeichnete Resultate.

Chemisches Laboratorium der Universität von Pennsylvanien, 27. April 1893.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. Mai 1893.

¹ *Amer. Chem. Journ.* 8, 206.

Über die elektrolytische Trennung des Kupfers von Antimon.

Von

EDGAR F. SMITH und D. L. WALLACE.

Die Trennung dieser beiden Metalle auf elektrolytischem Wege war lange mit Schwierigkeiten verbunden; dieselben wurden zuerst von WRIGHTSON¹ beobachtet. Bei Versuchen mit Lösungen, welche 1.2075% metallisches Kupfer und 0.280 bis 0.800% Antimon in Gegenwart von 20 ccm Salpetersäure spez. Gew. 1.21, enthielten, und bei einer Totalverdünnung auf 200 ccm fand er, daß grössere oder geringere Mengen von Antimon mit dem Kupfer niedergeschlagen wurden. WRIGHTSON führt jedoch an, daß in Gegenwart bedeutend geringerer Quantitäten von Antimon (e. g. in unreinem Kupfer) die Fällung von antimonfreiem Kupfer möglich ist. CLASSEN bestätigt diese Angabe und bemerkt, daß die Trennung des Kupfers und Antimons in einer Lösung der doppelt oxalsauren Salze ausgeführt werden kann,² vorausgesetzt, daß der Antimongehalt sehr gering ist und der Strom nicht länger, als zum vollständigen Niederschlagen des Kupfers unbedingt nötig, einwirkt.

Aus obigen Angaben geht hervor, daß eine bessere und zuverlässigere Trennung wünschenswert ist. Zusammen mit MUHR³ fand einer von uns (S.), daß Eisen, Cadmium, Kupfer, Nickel und andere Metalle vollständig aus ammoniakalischen weinsteinsäuren Lösungen niedergeschlagen werden konnten. Das so erhaltene Eisen war kohlenstoffhaltig, während dies bei den anderen Metallen nicht der Fall war. Antimon konnte, wie sich herausstellte, auch recht schnell aus einer ammoniakalischen sowohl als aus einer alkalischen weinsteinsäuren Lösung niedergeschlagen werden; nachdem das Antimon aber mittelst Brom in ein höheres Oxyd übergeführt und die Lösung dann nach Zusatz von Weinsteinsäure mit einer genügenden Menge Ammoniak versetzt worden war, so daß sie stark alkalisch reagierte, wurde Antimon nicht mehr durch den Strom niedergeschlagen.

¹ *Zeitschr. anal. Chem.* **15**, 297.

² *Quantitative Analyse durch Elektrolyse*, dritte Auflage, Seite 125.

³ *Journ. Anal. and Appl. Chem.* **5**, 488.

Nachdem wir dieses verschiedenartige Verhalten gegen den Strom festgestellt hatten, mischten wir Kupfer und Antimonlösungen bei Gegenwart von Weinsteinsäure und Ammoniak und unterwarfen dieselben der Elektrolyse. Die erhaltenen Resultate beweisen, daß die Trennung möglich und sehr zufriedenstellend ist. Wir veränderten die Quantitäten der beiden Metalle absichtlich, um festzustellen, ob wir uns selbst unter den verschiedensten Bedingungen auf die Methode verlassen könnten.

	Kupferprocente in g	Antimon gegenwärtig in g	Strom in ccm Knallgas per Minute	Total- verdünnung ccm	Kupfer gefunden in g
1.	0.1341	0.1087	1.4	175	0.1341
2.	0.1341	0.1449	1.4	175	0.1343
3.	0.1341	0.2898	0.8	175	0.1344
4.	0.1341	0.1449	1.0	175	0.1340
5.	0.0134	0.1449	1.0	175	0.0142
6.	0.0268	0.1449	1.0	175	0.0274
7.	0.0670	0.1449	1.0	175	0.0670
8.	0.1341	0.1449	1.0	175	0.1341
9.	0.1341	0.1449	1.0	175	0.1341

Das Ammoniakvolumen betrug bei jeder dieser Bestimmungen 15 ccm, spez. Gew. 0.932, während die verwandte Weinsteinsäuremenge zwischen 3—4 g variierte. Die Schalen, in welchen das Kupfer niedergeschlagen wurde, wogen zwischen 60—70 g. Eine Prüfung des niedergeschlagenen Metalles ergab die Abwesenheit von Antimon. Es sei noch bemerkt, daß die Stärke des bei diesen Bestimmungen eingehaltenen Stromes dieselbe war, wie die von dem Voltameter vor der Einschaltung des Elektrolyten in den Zersetzungsumlauf angegebene.

Chem. Laboratorium d. Universität von Pennsylvanien, den 17. April 1893.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. Mai 1893.

Beiträge zur Kenntnis der komplexen Säuren.

Von

CARL FRIEDHEIM.

(VI. Mitteilung.)

Die sog. „Phosphormolybdänsäuren“ und ihre „Salze“.

Von den zahlreichen sog. „komplexen“ Verbindungen haben von jeher die sog. „Phosphormolybdate“ ein hervorragendes Interesse in Anspruch genommen, da zu ihnen das bekannte gelbe „phosphormolybdänsaure Ammon“, welches für die Entdeckung und Bestimmung der Phosphorsäure so wichtig geworden ist, gehört.

Sie scheinen mit den Siliko-, Phosphor- und Borwolframaten, ferner mit den in der vorigen Abhandlung besprochenen Arsenomolybdaten¹ in eine Kategorie zu gehören, da von allen die sog. freien Säuren darstellbar sind, die sämtlich „Salze“ bilden, welche Basis und zwei Säuren in mannigfachem Verhältnis enthalten. —

Rein äußerliche Gesichtspunkte führen zur Einteilung der „Phosphormolybdate“ in zwei große Gruppen: Die Verbindungen, welche der einen angehören, sind gelb und enthalten auf 2 bis 3 Mol. Basis 1 Mol. Phosphorsäure und 18 bis 24 Mol. Molybdänsäure, die der anderen farblos bez. weiß mit nur 5 Mol. Molybdänsäure auf dieselben Mengen der anderen Bestandteile: Beide Klassen stehen, wie erörtert werden wird, in inniger Beziehung zu einander.

A. Die gelben Verbindungen.

Nachdem BERZELIUS² die Löslichkeit der Molybdänsäure in Phosphorsäure und die Bildung einer gelben, in Wasser unlöslichen Verbindung bei Anwendung eines Überschusses der ersteren entdeckt hatte, fand GMELIN,³ dass sich aus Ammoniummolybdat, Phosphorsäure und starken Säuren ein gelber Niederschlag bildet, dessen Bildung und Verhalten später von H. ROSE,⁴ sowie SVANBERG und STRUVE⁵ näher studiert, dessen Zusammensetzung aber erst, nachdem SONNENSCHN⁶ im Gegensatz zu den vorgenannten den Phosphorsäuregehalt als wesentlich erkannt hatte, von diesem und SELIGSOHN⁷ ermittelt wurde.

¹ Diese Zeitschr. 2, 314. — ² Lehrbuch 3, 1044. — ³ Handb., 4. Aufl., 3, 566.

⁴ Pogg. Ann. 76, 26. — ⁵ Journ. pr. Chem. 44, 291.

⁶ Journ. pr. Chem. 53, 342. — ⁷ Journ. pr. Chem. 67, 470.

Zahlreiche andere Forscher, so NUTZINGER,¹ SPIESS,² EGGERTZ,³ VON LIPOWITZ,⁴ DEBRAY,⁵ RAMMELSBERG,⁶ FINKENER,⁷ GIBBS,⁸ HUNDESHAGEN,⁹ haben sich später mit derselben Aufgabe beschäftigt, kommen aber, wie aus der folgenden Tabelle ersichtlich, sämtlich zu mehr oder minder voneinander abweichenden Resultaten:

	MoO ₃	P ₂ O ₅	<u>NH₃</u>	<u>H₂O</u>		
SONNENSCHN	86.70	3.20		11.23	} bei 120° getrocknet	
	86.11	2.93		10.91		
	85.42	3.12		11.40		
SELIGSOHN	90.74	3.14	3.57	2.55	bei 100° getrocknet	
NUTZINGER	92.70	3.82	3.48			
SPIESS	92.10	4.13	3.77			
EGGERTZ	91.28	3.74	3.31	1.32		
DEBRAY berechnet für ...	20 MoO ₃	P ₂ O ₅	3(NH ₄) ₂ O	3H ₂ O		
	89.11	4.39	4.83	1.67	Belege fehlen	
RAMMELSBERG						
aufgestellte Formel:..	22 MoO ₃	P ₂ O ₅	3(NH ₄) ₂ O	12aq		
berechnet:	86.04	3.86	4.24	5.86		
gefunden:	86.70	3.91		5.63	} luft-	
	86.21	3.88	4.25	5.91		} trocken
	86.68	3.92		5.77		
FINKENER	das Verhältnis von P ₂ O ₅ : MoO ₃ = 1 : 24; der Gehalt von NH ₃ und H ₂ O variiert in weiten Grenzen. (2 bis 3 Mol. NH ₃)					
GIBBS						
aufgestellte Formel 1:	48 MoO ₃	2 P ₂ O ₅	5(NH ₄) ₂ O	17aq		
berechnet:	89.05	3.66	3.35	3.94		
gefunden im Mittel:	89.00	3.75	3.39	3.86		
aufgestellte Formel 2:	22 MoO ₃	P ₂ O ₅	8(NH ₄) ₂ O	9aq		
			8.77			
berechnet:	87.23	3.91	4.29	4.48		
gefunden:	87.21	3.86	8.93			
aufgestellte Formel 3:	60 MoO ₃	3 P ₂ O ₅	8(NH ₄) ₂ O	12aq		
berechnet:	89.09	4.39	4.29	2.23		
gefunden:	89.21	4.25	4.12	2.54		
HUNDESHAGEN	24 MoO ₃	P ₂ O ₅	3(NH ₄) ₂ O	4HNO ₃	2H ₂ O ¹⁰	
oder	24 MoO ₃	P ₂ O ₅	3(NH ₄) ₂ O	4HCl	2H ₂ O	

¹ Viertelj. für Pharm. 4, 549. — ² Viertelj. f. Pharm. 9, 257.

³ Journ. pr. Chem. 79, 496. — ⁴ Pogg. Ann. 109, 135. — ⁵ Compt. rend. 66, 704.

⁶ Monatsber. der Akad., 1877, 573. — ⁷ Ber. deutsch. chem. Ges. 11, 1638.

⁸ Amer. chem. Journ. 3, 317, 402. — ⁹ Zeitschr. anal. Chem. 28, 141.

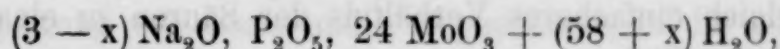
¹⁰ Neuere Arbeiten, besonders solche amerikanischer Forscher, führen fast durchgängig zu dem Verhältnis P₂O₅: MoO₃ = 1:24.

Nicht minder widersprechend lauten die Angaben über die Zusammensetzung der gleichfalls schwer löslichen gelben Kaliverbindung: Dieselbe wird angegeben von:

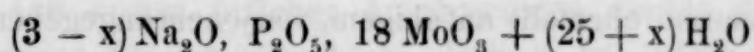
DEBRAY zu $3K_2O, P_2O_5, 20 MoO_3$, erhalten aus freier Säure und Kalisalzen,
 RAMMELSBERG zu $3K_2O, P_2O_5, 22 MoO_3$, erhalten durch Kochen einer stark mit Salzsäure übersättigten Lösung von Kaliummolybdat mit Phosphorsäure,
 GIBBS zu $5K_2O, 2P_2O_5, 44 MoO_3 + 22 aq$ oder $\left. \begin{array}{l} 3K_2O, P_2O_5, 22 MoO_3 \\ 2K_2O, H_2O, P_2O_5, 22 MoO_3 \end{array} \right\} + 21 aq$ erhalten aus Kaliummolybdat, -phosphat und Salpetersäure.
 und $2K_2O, P_2O_5, 24 MoO_3 + 4 aq$

Nach FINKENER wechselt bei ihnen, ebenso wie bei den gelben Ammoniakverbindungen, der Gehalt an Basis und Wasser.

Diesen unlöslichen Körpern schliessen sich, wie er mitteilt, leicht lösliche Natronverbindungen, die nach HUNDESHAGEN¹ durch Umsetzen der Ammonverbindung mittelst Natriumchlorid oder -nitrat entstehen, von der Zusammensetzung



deren Lösung durch Ammoniumnitrat sofort unter Bildung eines gelben Niederschlages gefällt wird, an, während gleichfalls leicht lösliche Körper



erst auf Zusatz von Salpetersäure eine Fällung geben, also auch eine lösliche Ammonverbindung bilden müssen.² —

MARIGNACS Entdeckung der ersten freien „komplexen“ Säure, der Kieselwolframsäure, i. J. 1863, hatte DEBRAY dazu veranlaßt,³ 1868 aus der gelben Ammonverbindung durch Kochen mit Königswasser die freie „Phosphormolybdänsäure“, gelbe, in Wasser

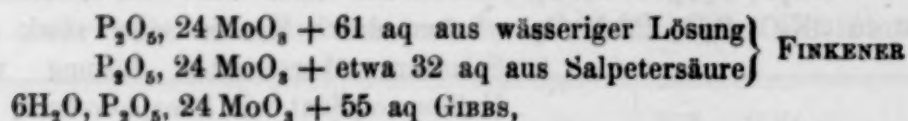
¹ L. c., S. 162.

² Es gehören ferner in diese Klasse:

1. $7 Ag_2O, P_2O_5, 20 MoO_3 + 24 aq$ aus freier Säure und $AgNO_3$,
2. $2 Ag_2O, P_2O_5, 20 MoO_3 + 7 aq$ aus 1 und KNO_3 ,
3. $3 Ti_2O, P_2O_5, 20 MoO_3$ aus freier Säure und Thalliumsalzen von DEBRAY (l. c. S. 704 705), erhalten, und eine Krokeokobaltverbindung
4. $[Co_2(NH_3)_5(NO_2)_4O], P_2O_5, 24 MoO_3, 2 H_2O + 21 aq$, sowie
5. $7 Ag_2O, P_2O_5, 22 MoO_3 + 14 aq$ von GIBBS (l. c. S. 325, 330) beschrieben. — (Die DEBRAYSchen Körper enthalten nach GIBBS und FINKENER zweifelsohne 24 Mol. MoO_3 .)

³ Vergl. l. c., S. 702.

leicht lösliche Krystalle darzustellen,¹ die nach seiner Angabe auf 1 Mol. Phosphorsäure 20 Mol. Molybdänsäure und je nach der Natur des Lösungsmittels wechselnde Mengen Wasser, nach FINKENER und GIBBS 24 Mol. Molybdänsäure enthält und folgende Hydrate bildet:



und nach FINKENER auch durch Kochen von Phosphorsäure mit Molybdänsäurehydrat, nach DRECHSEL² durch Ausschütteln der mit Salzsäure versetzten Lösung der „Salze“ mit Äther erhalten werden kann.

Eingehend studiert sind die Eigenschaften dieser sämtlichen Verbindungen durchaus nicht. Von besonderem Interesse erscheint ihre vollständige Löslichkeit in Alkalien, wobei farblose Lösungen entstehen, aus welchen

B. Weisse Verbindungen,

die ein ungleich einfacheres Verhältnis der Säuren zu einander aufweisen, auskrystallisieren.

Auch hier lassen sich mehrere Reihen unterscheiden: Die erste enthält Körper von der allgemeinen Formel $3\text{R}_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5, 5\text{MoO}_3 + 7 \text{ aq}$. Die Ammoniumverbindung wurde von ZENKER³ entdeckt, von DEBRAY und RAMMELSBERG ebenfalls auf obigem, von jenem angegebenen Wege,⁴ die Kaliverbindung von DEBRAY durch Schmelzen der gelben Ammonverbindung mit Kaliumnitrat, von RAMMELSBERG aus Kaliumdimolybdat und Phosphorsäure erhalten.⁵

¹ DEBRAY wäre leicht überhaupt der Entdecker der komplexen Säuren geworden: Er hat die freie Phosphormolybdänsäure schon 1858 unter den Händen gehabt, hielt sie aber damals für ein in Wasser sehr leicht lösliches Hydrat der Molybdänsäure, „aus welchem sich durch Umkrystallisieren ein geringer Phosphorsäuregehalt (3–4%) nicht entfernen lasse“. (Vergl. *Compt. rend.* 46, 1102.)

² *Ber.* 20, 1454.

³ *Journ. pr. Chem.* 58, 257.

⁴ Andere Methoden der Herstellung sind: Krystallisation gemischter Lösungen von Ammonphosphat und -molybdat (ZENKER [l. c.], WERNKE, [*Zeitschr. anal. Chem.* 14, 12]), solcher von Ammoniummolybdat, Phosphorsäure und überschüssigem Ammoniak (RAMMELSBERG, GIBBS).

⁵ Hierher gehören ferner nach GIBBS (l. c., S. 404) die von JÖRGENSEN (*Journ. pr. Chem.* [2] 18, 208) beschriebenen Kobaltverbindungen:

$\text{Co}_2(\text{NH}_3)_{10}\text{Cl}_2(5\text{MoO}_3, 2\text{PO}_4\text{H}) = \text{Co}_2(\text{NH}_3)_{10}\text{Cl}_2\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5, 5\text{MoO}_3$ und

$\text{Co}_2(\text{NH}_3)_{10}\text{Cl}_2(5\text{MoO}_3, 2\text{PO}_4\text{NH}_4) = \text{Co}_2(\text{NH}_3)_{10}\text{Cl}_2\text{O}_2(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5, \text{MoO}_3,$

und von DEBRAY angeführt:

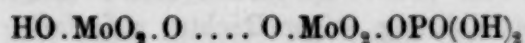
(Fortsetzung dieser Anmerkung auf folgender Seite.)

In der zweiten Reihe finden sich gleichfalls ausgezeichnete krystallisierte Verbindungen von dem Typus $5R_2O, 2P_2O_5, 10Mo_3 + xaq$, die also nur weniger Basis enthalten, wie die soeben erwähnten, daher sicherlich in naher Beziehung zu diesen stehen. Die mit 20 Mol. Wasser krystallisierende Kaliverbindung¹ erhielt RAMMELSBERG aus der mit wenig Phosphorsäure versetzten Lösung von Kaliumtrimolybdat in wenig Kalilauge, diejenige des Ammoniums, welche 7 Mol. Wasser enthält, entsteht nach GIBBS durch Kochen von Ammoniumphosphat mit Molybdänsäure.

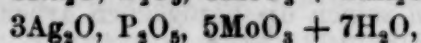
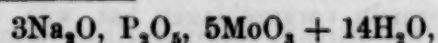
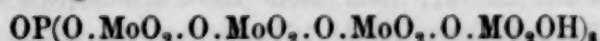
Ohne Analogien zu haben, schließt sich diesen beiden Reihen der gleichfalls weisse, bei der eben angeführten Darstellung sich zunächst ausscheidende unlösliche Körper $5(NH_4)_2O, P_2O_5, 16Mo_3 + 14aq$ und, von RAMMELSBERG aus der gelben Kaliumverbindung und wenig Kaliumhydroxyd erhalten, gleichfalls sehr schwer löslich, $5K_2O, P_2O_5, 15Mo_3$ an.

Wie bereits SVANBERG und STRUVE beobachtet haben gehen sämtliche weisse Verbindungen durch Behandeln mit Säuren, also unter Abspaltung von Basis und Phosphorsäure, in die gelben über, wie diese umgekehrt durch Basen in jene verwandelt werden, ein Verhalten, dessen gründlicheres Studium zur Aufklärung der Natur dieser Körper sicherlich beitragen wird.

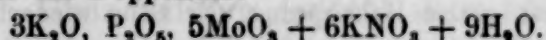
Nach den bisher üblichen Anschauungen werden dieselben als Salze komplexer Säuren betrachtet: Isoliert ist jedoch von diesen bisher nur diejenige, welche 24 Moleküle Molybdänsäure enthält,² deren Konstitution nach MICHAELIS³ als



oder analog der von SPRENGER für die „Phosphorwolframsäure“ vorgeschlagenen,⁴ von KEHRMANN⁵ auch auf andere „Phosphorwolframate“ übertragene Formel als



sowie ein Doppelsalz:



¹ Mit ihr ist nach RAMMELSBERG die ZENKERSCHE Verbindung $4K_2O, P_2O_5, 9Mo_3 + 17aq$ identisch.

² Falls man nicht die Eingangsworte der FINKENERSCHEN Arbeit: „Phosphorsäure und Molybdänsäure lassen sich in verschiedenen Verhältnissen verbinden“ u. s. w. so zu deuten hat, daß mehrere derartige Verbindungen existieren.

³ GRAHAM-OTTO, [2] 2, 1132. — ⁴ Journ. pr. Chem. [2] 22, 418.

⁵ Ber. 20, 1811.

aufgefaßt werden kann, durch deren Neutralisation mit Basen dann ebenso, wie z. B. aus der dreibasischen Phosphorsäure, „Salze“ entstehen würden.¹

Die zu Gunsten dieser Anschauung sprechenden Thatsachen sind nicht gerade zahlreiche: Wenn man durch Neutralisation der durch Zersetzen der gelben Ammoniumverbindung mit Königswasser oder der durch Kochen von Phosphorsäure mit Molybdänsäure erhaltenen stark sauren Flüssigkeit mit Basen die sog. Salze erhält, so ist dies weder ein Beweis für die Konstitution noch für die Richtigkeit der Anschauung, daß in den so erhaltenen Körpern „Salze“ einer „Säure“ vorliegen, da ja in der Lösung auch ein Gemenge von 2 Molekülen Phosphorsäure- und 24 Molekülen Molybdänsäurehydrat enthalten sein kann. Wenn ferner als charakteristische Eigentümlichkeit und als

¹ GIBBS schreibt die Formel der Säure $6H_2O, P_2O_5, 24Mo_3 + 55aq$, betrachtet sie also als sechsbasisch. —

Die von mir (*diese Zeitschr.* 3, 250) gegebene geschichtliche Darstellung über die komplexen Säuren war veranlaßt durch den von Herrn KEHRMANN (*diese Zeitschr.* 3, 76) in einer vorläufigen Mitteilung gemachten Hinweis, „daß die von mir befürwortete Konstitution der Phosphormolybdänsäure DEBRAYS vor nunmehr 5 Jahren von Herrn KEHRMANN vorgeschlagen und als den Thatsachen am besten entsprechend bezeichnet worden sei“. Ich wies nach, daß bereits vor KEHRMANN, was in keiner seiner Arbeiten erwähnt wurde, SPRENGER u. a. sich dieser Formeln bedient hätten. Darauf erwidert Herr K. (3, 317), es habe ihm vollständig fern gelegen, mit dieser vorläufigen Mitteilung Prioritäts-Reklamationen machen zu wollen! Mir ist dann, ehrlich gestanden, der Zweck einer vorläufigen Mitteilung unklar: Ebenso, wie ich, haben auch Fachgenossen, z. B. der Referent des *Chem. Centralbl.* 1893, 1, 469, die Mitteilung Herrn KEHRMANNs als Wahrung seiner Rechte aufgefaßt. Es heißt dort: „K. nimmt für sich die Priorität der von F. aufgestellten Theorie über die Konstitution der Phosphormolybdänsäure sowie der komplexen Säuren in Anspruch.“

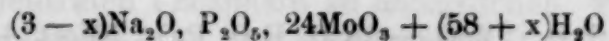
Wie notwendig eine Klarlegung der geschichtlichen Entwicklung des Gebietes war, geht daraus hervor, daß stets Herr KEHRMANN auch bei Anderen (cfr. MICHAELIS in GRAHAM-OTTO [2] 4, 1612, ferner BLOMSLAND, *diese Zeitschr.* 1, 15) als derjenige gilt, der die Konstitutionsformeln vorgeschlagen hat, was, wie gesagt, dadurch veranlaßt wird, daß von ihm in seinen diesbezüglichen Arbeiten, in den *Ber.* 20, 1811 etc., seine Vorgänger nicht genannt werden.

Wenn mir Herr K. ferner vorwirft, meine Behauptung: Er habe wiederholt betont, „der erste gewesen zu sein, der derartige Strukturformeln aufgestellt habe“, sei nicht zutreffend und fragt: „Wo habe ich diese Behauptung schon früher und wo habe ich dieselbe jetzt „wieder“ aufgestellt? so erwidere ich darauf eben mit dem Hinweis auf den Inhalt seiner vorläufigen Mitteilung, in der es heißt, „ich (K.) habe die und die Formel vorgeschlagen“ und mit dem Hinweis auf Absatz 1 und 2 seiner Arbeit in den *Ber.* 20, 1811. Was heißt denn „vorschlagen“ anders, „als etwas Neues zur Annahme empfehlen“?

Beweis für die Existenz einer einheitlichen Säure in dieser Lösung hervorgehoben wird, daß die aus Salzen starker Säuren, z. B. der Chlorwasserstoff- und Salpetersäure, die Säuren frei mache, so ist nicht zu übersehen, daß beiden Komponenten, der Phosphorsäure und der löslichen Molybdänsäure, dieselbe Eigenschaft zukommt, und daß nach HUNDESHAGEN¹ ein Überschufs an Salpetersäure die wässrige Lösung vollständig zersetzt.

Die sog. „freie Säure“ ist also gar nicht beständig: Nicht einmal aus Wasser läßt sie sich unzersetzt umkrystallisieren, was doch sicher der Fall sein müßte, wenn eine wohl charakterisierte einheitliche Säure in ihr vorliegen würde. Schon GIBBS führt² an, daß beim Umkrystallisieren „stets unter Abscheidung eines gelblichen Pulvers“, d. h. Molybdänsäurehydrats, „eine teilweise Zersetzung der Lösung eintritt“.³ Eigene Versuche führten zu demselben Ergebnis, und diesem sei hinzugefügt, daß in der durch Absättigen von Phosphorsäure mit Molybdänsäure erhaltenen Lösung, aus welcher die Verbindung $P_2O_5 \cdot 24MoO_3 + xaq$ auskrystallisiert, stets das Verhältnis $P_2O_5 : MoO_3 = 1 : 22$ gefunden wurde, daß also nur bei einem Überschufs an Phosphorsäure in dem Lösungsmittel der Körper beständig ist.

Es scheinen in ihm aber auch gar nicht 3 in gleicher Weise gebundene Hydroxylgruppen vorhanden zu sein, denn nach Beobachtungen von FINKENER verlieren die Krystalle mit 61 Molekülen H_2O beim Erhitzen bis 140° $58H_2O$, bei allmählich erhöhter Temperatur auch die übrigen $3H_2O$, aber in mehr als 3 Absätzen (was nicht, wenn die zweite Formel richtig wäre, der Fall sein könnte), und ebenso sprechen nach demselben Autor die Natronbestimmungen in der Verbindung



„gegen die Annahme, daß die Säure dreibasisch sei“.

Mit den angeführten Thatsachen sind die Hypothesen über deren einheitliche Natur unvereinbar und wird die Richtigkeit der für Säure und Salze aufgestellten Formen fraglich.

Ganz anderer Ansicht über beide ist HUNDESHAGEN:⁴

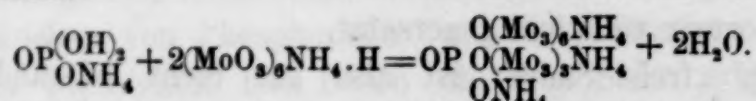
Ausführliche Versuche über das Verhalten der Salpetersäure zu Gemengen von Ammonphosphat und -molybdat — auf welche hier

¹ L. c., S. 153 ff. — ² L. c., S. 320 u. 322.

³ Auch die gelbe Ammonverbindung wird nach HUNDESHAGEN (S. 162) durch Kochen mit Wasser vollständig zersetzt.

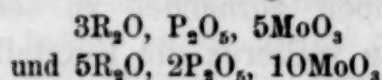
⁴ L. c., S. 152.

nur verwiesen werden kann — führten ihn zu dem Schlusse, „daß die Bildung der gelben Ammonverbindung an das Vorhandensein von Monoammoniumhexamolybdat einer- und Dihydrophosphat andererseits gebunden ist und auf einer Kondensation von 2 Molekülen des ersteren und 1 Molekül des letzteren unter Austritt von 2 Molekülen Wasser, beruht:

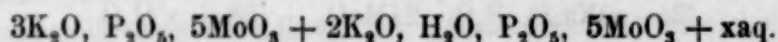


Ebenso sei die gelbe Phosphordodekamolybdänsäure eine „Phosphordihexamolybdänsäure“. Sie käme also durch Kondensation von 1 Molekül Phosphorsäure mit 2 Molekülen Hexamolybdänsäure zu stande, und man hätte sich den Vorgang beim Versetzen ihrer Lösung mit Ammoniak nicht derart zu denken, daß ein einheitliches Molekül neutralisiert wird, sondern daß ein Gemenge von Phosphorsäure und Dihexamolybdänsäure die sauren Ammoniumsalze beider bildet, die sich dann erst in der angegebenen Weise kondensieren!

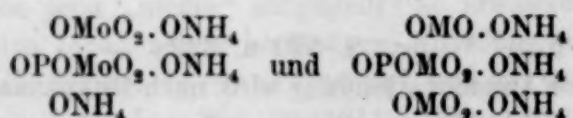
Auch die Verbindungen, welche nur 5 Mol. Molybdänsäure enthalten werden als Salze einer Diphosphorpentamolybdänsäure, welche in freiem Zustande nicht erhältlich sei, betrachtet (GIBBS, l. c., S. 404; GMELIN-KRAUT, [2] 2, 175; GRAHAM-OTTO, [2] 2, 1133; [2] 4, 1602). Zwischen den hierher gehörenden Reihen



müssen nahe Beziehungen bestehen, denn schon DEBRAY führt an, daß aus der Kaliverbindung der ersten durch mäßigen Zusatz einer Säure diejenige der zweiten entsteht, und GIBBS bezeichnet geradezu jene als neutrale, diese als saures Salz einer Säure und schreibt deren Formel als

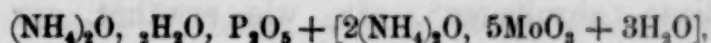


Anderer Ansicht über die Natur dieser Körper ist BLOMSTRAND:¹ Nach ihm läßt sich eine derartige Verbindung, z. B. $3\text{Am}_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5, 5\text{MoO}_3$, in keiner anderen Weise atomistisch auffassen, als durch Auflösen in die beiden einfachen Salze: $3\text{Am}_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5, 4\text{MoO}_3$ und $3\text{Am}_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5, 6\text{MoO}_3$, die dann ohne weiteres eine atomistische Deutung gestatten. Dies würde zur Annahme zweier unbekannter Salze neuer Säuren:



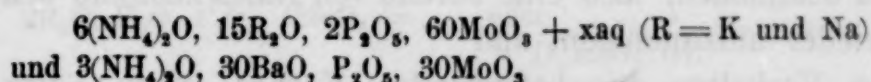
¹ Diese Zeitschr. 1, 28.

führen, während ZENKER, der Entdecker der Verbindung, dieselbe betrachtet als Doppelsalz



dessen zweite Komponente das gewöhnliche molybdänsaure Ammon, dem man erst später die Formel $3(\text{NH}_4)_2\text{O}, 7\text{MoO}_3 + 4\text{aq}$ gab, darstellt.

Noch weniger gut definiert, wie diese, sind die beiden amorphen weissen Körper. Zu ihnen sind ausser den beiden angeführten noch sicherlich diejenigen zu rechnen, welche SELIGSOHN¹ durch Digerieren seines gelben Ammoniumsalses mit den Acetaten des Kaliums, Baryums und Natriums erhielt, deren Zusammensetzung angegeben wird zu



und der weisse, durch Säuren gleichfalls gelb werdende Niederschlag, den SVANBERG und STRUVE² durch Fällen der ammoniakalischen Lösung ihrer gelben Ammonverbindung mittelst Baryumchlorid erhielten. Er scheint nach den angegebenen Zahlen mit der SELIGSOHNSchen Barytverbindung identisch.

Trotz wiederholter und vielseitiger Bearbeitung ist das vorliegende Material nicht genügend durchforscht, und vor allem ausser innerem Zusammenhang: Bei einer Neubearbeitung des Gebietes erschien es zweckmässig, sich von folgenden Gesichtspunkten leiten zu lassen:

1. Die Einwirkung von Molybdänsäure auf die verschiedenen sauren und die neutralen Phosphate zu untersuchen, welche Methode, auf die Arsenate angewendet, nicht unwichtige Aufschlüsse über die Natur der sog. komplexen Arsenomolybdate und ihre Bildungsweise gab. Dieser Weg ist von GIBBS bei der Bereitung der krystallisierten Verbindung $5(\text{NH}_4)_2\text{O}, 2\text{PO}_5, 10\text{MoO}_3$ eingeschlagen,³ und führte ihn neben dieser zur Auffindung des amorphen Körpers $5(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5, 16\text{MoO}_3$, ein Reaktionsverlauf, der vollständig demjenigen zwischen Molybdänsäure und Kaliumarsenat entspricht;⁴

¹ Journ. pr. Chem. 67, 474. — ² L. c.

³ Auch Herr BLOMSTRAND scheint (vgl. diese Zeitschr. 1, 15 (Note 2) mit ähnlichen Versuchen beschäftigt zu sein.

⁴ S. d. vor. Mittheilung 1, 344, 345.

2. Durch Einwirkung wechselnder Mengen von Alkalien, bez. von Salzen schwacher Säuren auf die gelben Verbindungen (Säuren und Salze) diese „abzubauen“, ein, wie erwähnt, zur Herstellung der weißen krystallisierten Körper oft benutztes Verfahren, welches, systematisch durchgeführt, sicher Aufschlüsse über die Natur der Ausgangs- und Endprodukte geben muß: So erhielt DEBRAY aus viel Kaliumhydroxyd und der gelben Verbindung den krystallisierten Körper $3K_2O, P_2O_5, 5MoO_3$, RAMMELBERG aus jener und wenig freier Basis dagegen unlösliches $5K_2O, P_2O_5, 16MoO_3$ und Kaliumtrimolybdat.

3. Durch Einwirkung von Säuren auf die weißen Körper diese in gelbe überzuführen und die Menge und Natur der Reaktionsprodukte zu bestimmen, also eine bereits von RAMMELBERG benutzte Methode wieder aufzunehmen, und

4. Das Verhalten der betreffenden Körper gegen Salze der Erden etc. eingehender zu untersuchen, als dies bisher geschehen.

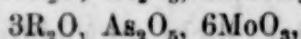
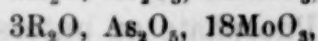
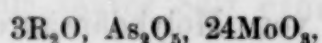
Es folgt zunächst eine Untersuchung

Über die Einwirkung der Molybdänsäure auf die Phosphate des Kaliums und Natriums

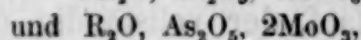
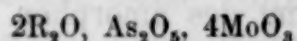
(z. T. experimentell bearbeitet von G. WIRTZ),

während über die weiteren Abschnitte erst später berichtet werden kann. —

Bei analogen, mit den Arsenaten angestellten Versuchen¹ war gefunden worden, daß nicht nur die bisher als Salze komplexer Säuren betrachteten Verbindungen



und zahlreiche andere bereits bekannte auf diesem neuen Wege, der über die Natur dieser Körper Aufschluß giebt, entstehen, sondern auch neue von der viel einfacheren Zusammensetzung

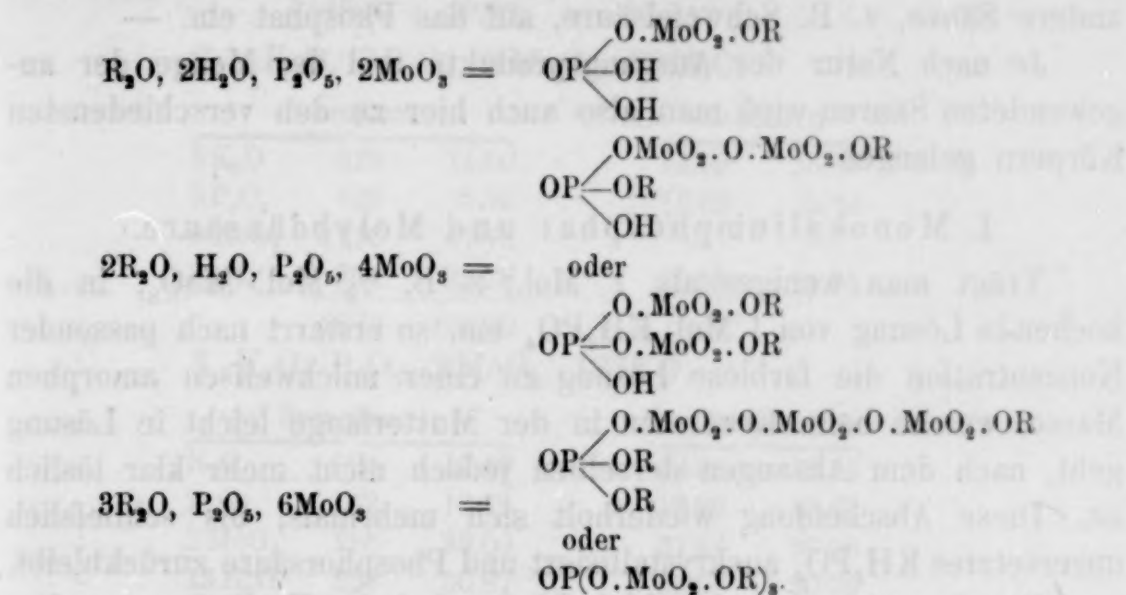


welche, da deren Konstitution sich experimentell feststellen läßt, die Brücke zu der Erklärung der Verbindungen mit 6 und mehr Molekülen Molybdänsäure bildeten.

¹ Diese Zeitschr. 2, 323 ff.

Aus der im geschichtlichen Teile gegebenen Übersicht ist nun zu entnehmen, daß weder Körper, die auf 1 Mol. P_2O_5 6 Mol. MoO_3 , noch solche, welche 2, bzw. 4 Mol. MoO_3 enthalten, bereits beschrieben sind, und es war daher zunächst festzustellen, ob diese bei der Einwirkung von Molybdänsäure auf Alkaliphosphate entstehen.

Die Konstitution derselben müßte nach den in der vorigen Abhandlung klargelegten Gesichtspunkten sein für:



Einwirkung der Molybdänsäure auf Kaliphosphate.

Es gelingt nun in der That, durch Einwirkung von 1 Mol. MoO_3 auf 1 Mol. KH_2PO_4 die erstgenannte, aus 2 Mol. MoO_3 und 1 Mol. K_2HPO_4 die zweite Verbindung zu isolieren, während die dritte weder aus 3 Mol. MoO_3 und 1 Mol. K_3PO_4 , noch auf irgend einem anderen Wege herstellbar ist und überhaupt nicht existenzfähig erscheint. —

Trägt man Molybdänsäureanhydrid in die Lösung der genannten Phosphate ein, so bleibt dieselbe zunächst farblos, um bei einem gewissen Punkte gelb zu werden: Verfolgt man diese Verhältnisse quantitativ, so ergibt sich, daß auf 1 Mol. KH_2PO_4 nicht mehr als 1 Mol. MoO_3 , auf 1 Mol. K_2HPO_4 nicht mehr als 2 Mol. MoO_3 und auf 1 Mol. K_3PO_4 gerade $2\frac{1}{2}$ Mol. MoO_3 einwirken können, ohne daß gelb gefärbte Verbindungen entstehen, woraus folgt, daß farblose Verbindungen, die auf 1 Mol. P_2O_5 mehr als 5 Mol. MoO_3 enthalten, überhaupt nicht existieren.

Aber auch hier läßt sich dasselbe wie bei den Arsenaten beobachten: Die Einwirkung der Molybdänsäure auf Phosphate ist kein glatter Additionsvorgang; aus $KHPO_4$ und MoO_3 entsteht z. B. nicht glatt $(HO)_2. \text{O.P.O.MoO}_2. \text{OK}$, sondern es bilden sich zunächst

dadurch, daß dem Phosphat Basis entzogen wird, Phosphorsäure, bez. saureres Phosphat, als das Ausgangsprodukt und saure Molybdate verschiedener Sättigungsstufen, die sich zu den verschiedensten Kondensationsprodukten oder Doppelsalzen je nach den innegehaltenen Konzentrations- und Temperaturbedingungen vereinigen können, während Phosphorsäure in der Mutterlauge zurückbleibt: Die Molybdänsäure entzieht also auch hier Basis, sie wirkt wie jede andere Säure, z. B. Schwefelsäure, auf das Phosphat ein. —

Je nach Natur der Ausgangsprodukte und der Menge der angewendeten Säuren wird man also auch hier zu den verschiedensten Körpern gelangen.

I. Monokaliumphosphat und Molybdänsäure.

Trägt man weniger als 1 Mol., z. B. $\frac{1}{2}$ Mol. MoO_3 , in die kochende Lösung von 1 Mol. KH_2PO_4 ein, so erstarrt nach passender Konzentration die farblose Lösung zu einer milchweißen amorphen Masse, welche beim Erwärmen in der Mutterlauge leicht in Lösung geht, nach dem Absaugen derselben jedoch nicht mehr klar löslich ist. Diese Abscheidung wiederholt sich mehrmals, bis schliesslich unzersetztes KH_2PO_4 auskrystallisiert und Phosphorsäure zurückbleibt.

Bei Anwendung von 1 Mol. MoO_3 sind die Erscheinungen dieselben, nur sind die weißen Körper mikrokristallinisch, und bei einer bestimmten Konzentration erhält man eine Verbindung, welche die Ausgangsprodukte in dem angewendeten Molekularverhältnis enthält.

Die Analyse der weißen Körper führte zu folgenden Resultaten:

a) $\text{KH}_2\text{PO}_4 + \frac{1}{2} \text{MoO}_3$.

1. $6\text{K}_2\text{O}, 4\text{P}_2\text{O}_5, 9\text{MoO}_3, 40\text{H}_2\text{O}$.

Berechnet			Gefunden	
$6\text{K}_2\text{O}$	594	17.92	17.84	16.53
$4\text{P}_2\text{O}_5$	568	18.04	18.30	18.45
9MoO_3	1296	41.17	41.26	41.53 (Differenz)
$40\text{H}_2\text{O}$	720	22.87	22.60	23.49
	3148	100.00		

2. $4\text{K}_2\text{O}, 3\text{P}_2\text{O}_5, 4\text{MoO}_3, 12\text{H}_2\text{O}$.

Berechnet			Gefunden
$4\text{K}_2\text{O}$	376	23.59	24.23
$3\text{P}_2\text{O}_5$	426	26.72	26.79
4MoO_3	576	36.14	—
$12\text{H}_2\text{O}$	216	13.55	13.89
	1594	100.00	

b) $\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{MoO}_3$.

1. $7\text{K}_2\text{O}, 5\text{P}_2\text{O}_5, 16\text{MoO}_3, 63\text{H}_2\text{O}$.

Berechnet			Gefunden	
$7\text{K}_2\text{O}$	658	13.70	13.85	13.79
$5\text{P}_2\text{O}_5$	710	14.75	14.57	15.01
16MoO_3	2304	47.94	47.76	47.78
$63\text{H}_2\text{O}$	1134	23.60	23.82	23.42
	4806	99.99		

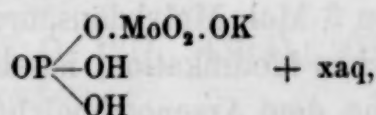
2. $4\text{K}_2\text{O}, 3\text{P}_2\text{O}_5, 9\text{MoO}_3, 33\text{H}_2\text{O}$.

Berechnet			Gefunden	
$4\text{K}_2\text{O}$	326	14.06	14.09	13.89
$3\text{P}_2\text{O}_5$	426	15.95	16.02	15.94
9MoO_3	1276	47.76	—	—
$33\text{H}_2\text{O}$	594	22.23	21.85	21.84
	2672	100.00		

3. $\text{K}_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5, 2\text{MoO}_3, 13\text{H}_2\text{O}$.

Berechnet			Gefunden	
K_2O	94	12.40	12.53	12.55
P_2O_5	142	18.73	18.90	18.63
2MoO_3	288	38.00	37.54	38.06
$13\text{H}_2\text{O}$	234	30.87	31.03	30.76
	758	100.00		

Nur der zuletzt angeführte, bisher unbekannte Körper, der einfachste aller, die Phosphorsäure und Molybdänsäure enthalten, ist einheitlicher Natur. Er hat analog der von mir aufgefundenen Arsenverbindung¹ die Konstitution

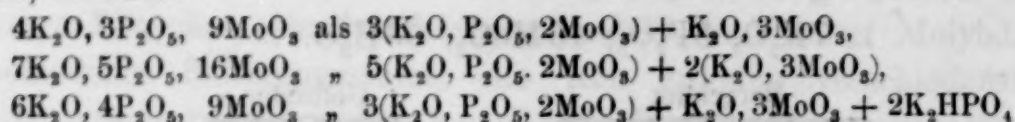


läßt sich jedoch nicht, wie jene, etwa durch Zufügen überschüssiger Phosphorsäure zu der durch Kochen von 1 Mol. KH_2PO_4 mit 1 Mol. MoO_3 entstehenden Lösung² krystallisiert erhalten. Hierbei entstehen wohl, wie dort, die weissen Zwischenprodukte nicht, aber die schliesslich hinterbleibende sirupöse Lösung kann weder durch Ausziehen mit Alkohol noch auf irgend einem anderen Wege zur Krystallisation gebracht werden.

Die übrigen Körper sind fraglos Gemenge oder Verbindungen des soeben erwähnten mit saurem Molybdat, welches ja bei der Einwirkung der Molybdänsäure auf das Alkaliphosphat entstehen

¹ S. 2, 370 ff. — ² Vergl. 2, 379.

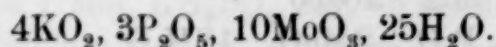
mufs; so kann



betrachtet werden.

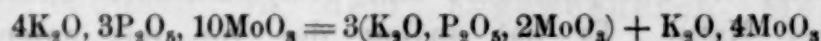
Sämtliche Verbindungen werden vom Wasser vollständig zersetzt, wobei schliesslich saures Molybdat gebildet wird.¹

Läfst man mehr als 1 Mol. Säure auf 1 Mol. des Phosphats einwirken, so färbt sich, wie bereits erwähnt, die Lösung gelb: Bei Anwendung von 1½ Mol. verwandelt sie sich zum Teil in die gelbe unlösliche Kaliverbindung $3\text{K}_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5, 24\text{MoO}_3$, und aus der gelben Lösung die jedenfalls eine, wie erwähnt, ja lösliche Verbindung der FINKENERSchen Reihe mit 18 Mol. MoO_3 enthält, kann noch ein weisses Produkt isoliert werden. Dasselbe hat die Zusammensetzung



	Berechnet		Gefunden
$4\text{K}_2\text{O}$	376	13.97	14.00
$3\text{P}_2\text{O}_5$	426	15.82	15.84
10MoO_3	1440	53.49	53.49
$25\text{H}_2\text{O}$	450	16.72	16.67
	<u>2692</u>	<u>100.00</u>	

welche auch mit 30 Mol. H_2O erhalten wurde und jedenfalls als Gemenge oder Verbindung aufzufassen ist, da wieder



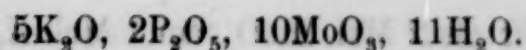
ist.

Bei Anwendung von 3 Mol. Molybdänsäure, sowohl als Anhydrid oder in Form der löslichen Modifikation, ist der Verlauf ein gleicher. Es entsteht jedoch keine dem Arsenotrimolybdat entsprechende Verbindung $(\text{HO})_2\text{OPO} \cdot \text{MoO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{MoO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{MoO}_2 \cdot \text{OK}$, wohl aber, was durch Ausschütteln mit Äther nach DRECHSEL zu konstatieren war, die freie „Phosphormolybdänsäure“ $\text{P}_2\text{O}_5, 24\text{MoO}_3 + \text{x aq.}$

II. Dikaliumphosphat und Molybdänsäure.

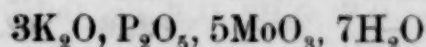
Hier sollte, wie erwähnt, die Darstellung der Verbindung $2\text{K}_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5, 4\text{MoO}_3$ durchgeführt werden: Läfst man zunächst weniger als 2 Mol. MoO_3 , z. B. 1 Mol. auf 1 Mol. K_2HPO_4 , einwirken, so bilden sich aus der farblosen Lösung nacheinander die beiden bekannten, schön krystallisirten Körper:

¹ Vergl. 2, 376.



	Berechnet			Gefunden		
5K ₂ O	470	19.64	—	20.00	—	—
2P ₂ O ₅	284	11.88	12.17	11.99	12.25	—
10MoO ₃	1440	60.20	—	—	—	—
11H ₂ O	198	8.28	8.27	8.30	8.25	8.35
	2392	100.00				

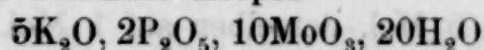
und



	Berechnet			Gefunden	
3K ₂ O	282	22.20		22.29	22.32
P ₂ O ₅	142	11.18		11.03	11.25
5MoO ₃	720	56.69		56.61	56.37
7H ₂ O	126	9.92		10.07	10.05
	1270	99.99			

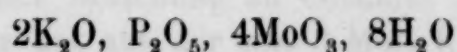
während aus der Mutterlauge, die Phosphorsäure enthält, KH₂PO₄ auskrystallisiert.

Bei Anwendung von 2 Mol. der Säure bildet sich auch hier wieder nicht glatt die Verbindung 2K₂O, P₂O₅, 4MoO₃, sondern es entsteht der bereits bekannte Körper



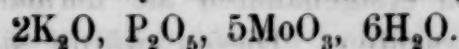
	Berechnet			Gefunden	
5K ₂ O	470	18.40		18.48	—
2P ₂ O ₅	284	11.12		11.08	11.11
10MoO ₃	1440	56.38		56.30	56.28
20H ₂ O	360	14.09		14.14	14.13
	2554	99.99			

sodann die gesuchte neue Verbindung, die weiß und mikrokristallinisch ist,



	Berechnet			Gefunden	
2K ₂ O	188	17.90	17.99	17.84	17.93
P ₂ O ₅	142	13.52	13.62	13.45	13.50
4MoO ₃	576	54.86	—	—	—
8H ₂ O	144	13.71	13.61	13.70	—
	1050	99.99			

und schliesslich ein gleichfalls neuer, in büschelförmig angeordneten, seidenglänzenden Prismen krystallisierender Körper



	Berechnet			Gefunden	
2K ₂ O	188	16.24		16.72	16.66
P ₂ O ₅	142	12.26		12.62	12.46
5MoO ₃	720	62.17		61.60	62.03
6H ₂ O	108	9.32		9.06	8.85
	1158				

Läßt man mehr als 2 Mol. MoO_3 auf 1 Mol. K_2HPO_4 einwirken, so wird wieder die gelbe unlösliche Kaliverbindung erzeugt und aus der gelben Lösung kann man bei Anwendung von 3 Mol. noch den eben erwähnten neuen Körper isolieren:

	Gefunden					Berechnet
$2\text{K}_2\text{O}$	16.59	16.26	16.35	—	—	16.24
P_2O_5	12.26	12.30	12.32	12.26	12.27	12.26
5MoO_3	—	—	—	62.16	62.18	62.17
$6\text{H}_2\text{O}$	9.15	9.12	9.15	—	—	9.32

Steigert man die Zufuhr der Molybdänsäure, so erhält man neben gelben amorphen Produkten schliesslich glasige, grünlichgelb gefärbte Massen. —

Bevor die Konstitution dieser Körper erörtert wird, sei über die gegenseitige Einwirkung von

III. Trikaliumphosphat und Molybdänsäure

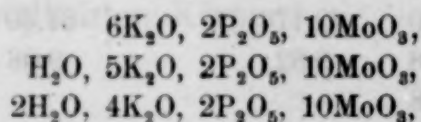
kurz berichtet.

Trägt man in die Lösung des Phosphats die Säure ein, so scheidet sich, sobald 5 Mol. derselben auf 1 Mol. P_2O_5 in Wirkung treten, ein weißer, amorpher, auch bei fortgesetztem Kochen nicht in Lösung gehender Körper aus; bei weiterem Eintragen tritt Gelbfärbung ein. Unterbricht man die Operation rechtzeitig, so bilden sich beim Eindampfen der farblosen Lösung wieder die Verbindungen $5\text{K}_2\text{O}$, $2\text{P}_2\text{O}_5$, 10MoO_3 , $20\text{H}_2\text{O}$, sodann $3\text{K}_2\text{O}$, P_2O_5 , 5MoO_3 , $7\text{H}_2\text{O}$ und schliesslich $2\text{K}_2\text{O}$, P_2O_5 , 5MoO_3 , $6\text{H}_2\text{O}$, während das zuerst ausfallende Pulver ein nur Spuren von Phosphorsäure enthaltendes, saures Molybdat ist. —

Von den bei diesen Versuchen entstehenden Körpern sind

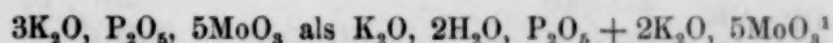
$$\begin{array}{l} \text{bekannt: } \left\{ \begin{array}{l} 3\text{K}_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5, 5\text{MoO}_3 \\ 5\text{K}_2\text{O}, 2\text{P}_2\text{O}_5, 10\text{MoO}_3 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{krystallisiert und} \\ \text{leicht löslich} \end{array} \\ \text{neu: } \left\{ \begin{array}{l} 2\text{K}_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5, 5\text{MoO}_3 \\ 2\text{K}_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5, 4\text{MoO}_3 \text{ (mikrokrystallinisch),} \end{array} \right\} \end{array}$$

und es wurde bereits in der Einleitung hervorgehoben, daß DEBRAY und GIBBS die beiden erstgenannten als normales und saures Salz derselben Säure betrachten. Diesen würde sich dann bei dieser Auffassung die neu aufgefundenene dritte Verbindung als saureres Salz anschließen, welche Beziehung sich darstellen würde durch die Formeln



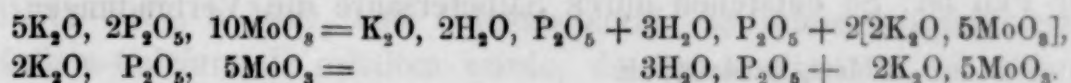
wobei nicht zu vergessen ist, daß die freie Säure $6\text{H}_2\text{O}$, $2\text{P}_2\text{O}_5$, 10MoO_3 nicht dargestellt ist und auch bei erneuten und wiederholten Versuchen, sie aus 2 Mol. H_3PO_4 und 5 Mol. löslicher Molybdänsäure zu gewinnen, nicht erhalten werden konnte: Hierbei entsteht stets die Verbindung P_2O_5 , $24\text{MoO}_3 + \text{x aq!}$

Auch die ZENKERSche Auffassung des Salzes

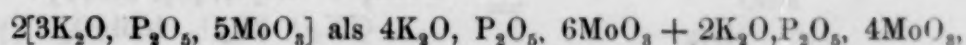


würde, auf die anderen Körper übertragen, zu den unwahrscheinlichsten Komponenten führen:

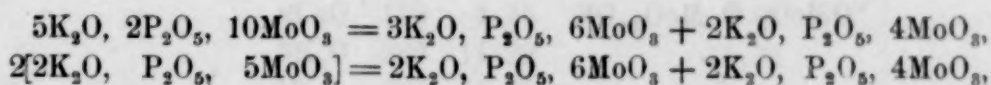
Es wäre nämlich



Nicht weniger erscheint die BLOMSTRANDSche Betrachtungsweise der Verbindung



welche, auf die beiden anderen angewendet, ergibt

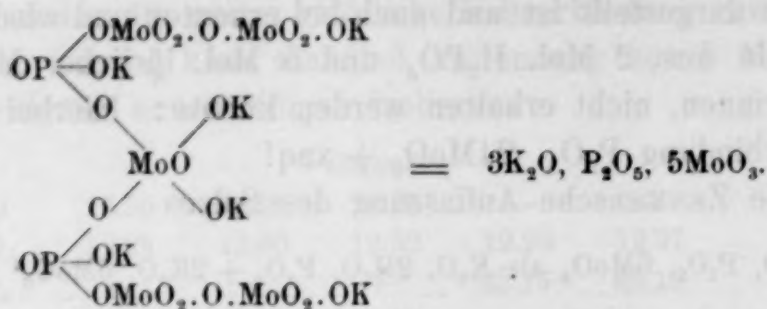


dadurch hinfällig, daß, wie wiederholt erwähnt, die Verbindung $3\text{K}_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5, 6\text{MoO}_3$ nicht existenzfähig ist, diejenigen mit 4 und 2 Mol. K_2O auf $1\text{P}_2\text{O}_5$ und 6MoO_3 nicht zu erhalten waren. Es muß also nach einer anderen Erklärung für die Natur dieser Verbindungen gesucht werden!

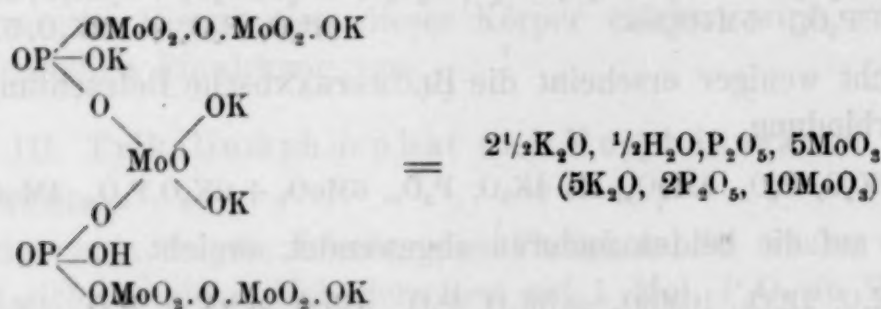
Daß sie in naher Beziehung zu einander stehen, ist unzweifelhaft! Schon DEBRAY hat aus der mit 3 Mol. K_2O durch Einwirkung von Salpetersäure diejenige $5\text{K}_2\text{O}, 2\text{P}_2\text{O}_5, 10\text{MoO}_3$ erhalten; fügt man mehr Salpetersäure hinzu, so läßt sich auch die neue Verbindung $2\text{K}_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5, 5\text{MoO}_3$ darstellen, und umgekehrt gelingt es, durch Zuführen von Basis aus der zuletzt genannten beide andere zu gewinnen. Verfolgt man die Reaktion zwischen $3\text{K}_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5, 5\text{MoO}_3$ und Salpetersäure quantitativ, so ergibt sich, daß, sobald mehr als 2 Mol. Säure auf 1 Mol. des Salzes eingewirkt haben, Gelbfärbung eintritt, und daß Körper mit niederem Kaligehalt, etwa $3\text{K}_2\text{O}, 2\text{P}_2\text{O}_5, 10\text{MoO}_3$ oder $\text{K}_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5, 5\text{MoO}_3$, nicht darzustellen sind, woraus folgt, daß 2 Atome Kalium in dem Molekül des Salzes anders gebunden sein müssen, als die drei anderen.

¹ S. Einleitung.

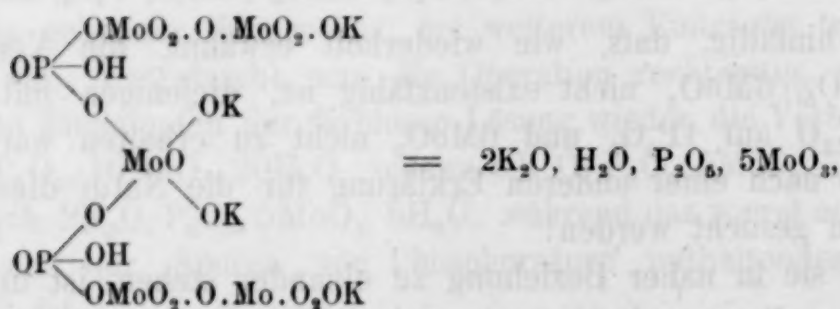
Den einfachsten Ausdruck findet dies Verhalten in der Formel:



Die an Phosphor als OK-Gruppen angelagerten Kaliumatome lassen sich durch Wasserstoff ebenso ersetzen, wie dies bei Phosphaten der Fall ist: So entstehen durch Salpetersäure die Verbindungen



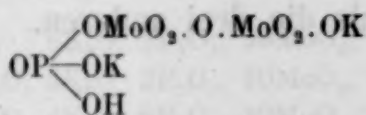
und



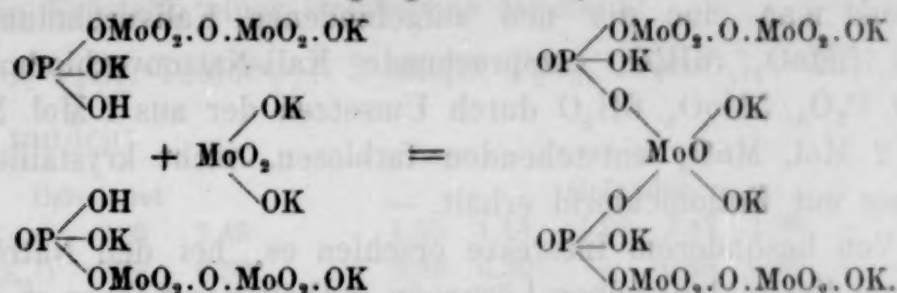
während bei Einwirkung von mehr als 2 Mol. Salpetersäure der Eingriff auf die Molybdänketten erfolgt, freie Molybdänsäure und Phosphorsäure entsteht, die sich dann mit der Basis zu gelben Verbindungen der Reihe mit 18 oder 24 Mol. Molybdänsäure umlagern.

Zu stande kommt die Bildung dieser, den amorphen, weißen Produkten entsprechenden, Zwischenkörper durch die Einwirkung des bei dem Kochen des Di- oder Triphosphats mit der Molybdänsäure entstehenden, neu aufgefundenen Körpers $2\text{K}_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5, 4\text{MoO}_3$ auf das sich ja gleichfalls bildende Kaliummolybdat.

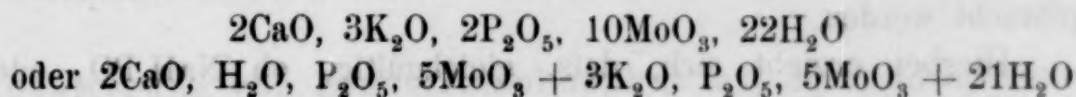
Hat ersterer die Konstitution



so ergibt sich folgender Vorgang:



Das Verhalten dieser Körper gegen Salze anderer Basen, besonders solcher zwei- und dreiwertiger Metalle und des Silbers, wird noch untersucht: Vorläufig kann nur mitgeteilt werden, daß aus $3\text{K}_2\text{O}$, P_2O_5 , 5MoO_3 und Calciumchlorid ein schön krystallisiertes Kalium-Calciumsalz erhalten wurde, dessen Analyse zu der Formel



führt:

	Berechnet		Gefunden
2CaO	112	4.45	4 61
3K ₂ O	282	11.22	11.31
2P ₂ O ₅	284	11.29	10.92
10MoO ₃	1440	57.28	56.84
22H ₂ O	396	15.75	16.53
	2514	99.99	100.07.

woraus zu folgern ist, daß auch beim Ersatz durch andere Metalle die Kaliumatome sich nicht gleichwertig verhalten, also verschiedenartig gebunden sein müssen. —

Die Einwirkung von Molybdänsäure auf Natronphosphate verläuft ebenfalls derart, daß sich, sobald mehr als 1 Mol. MoO_3 auf 1 Mol. NaH_2PO_4 , bzw. 2 Mol. MoO_3 auf 1 Mol. Na_2HPO_4 und 2.5 Mol. auf 1 Mol. Na_3PO_4 verbraucht sind, die bis dahin farblose Lösung intensiv gelb färbt.

Aus den farblosen Flüssigkeiten waren bisher die jedenfalls un-
gemein leicht löslichen Verbindungen Na_2O , P_2O_5 , 2MoO_2 und $2\text{Na}_2\text{O}$, P_2O_5 , 4MoO_3 nicht krystallisiert zu erhalten; der ganze Verlauf der Reaktion ist aber demjenigen, welcher bei Anwendung der Kaliumsalze eintritt, vollständig entsprechend: So entsteht z. B. die Verbindung $3\text{Na}_2\text{O}$, P_2O_5 , 5MoO_3 , 14aq, wenn 1 Mol. MoO_3 auf 1 Mol. Na_2HPO_4 oder 2 Mol. MoO_3 auf 1 Mol. Na_3PO_4 einwirken, und derselbe Körper bildet sich auch noch aus der durch Behandeln von

1 Mol. Na_3PO_4 mit 3 Mol. MoO_3 entstehenden gelben Lösung, während man eine der neu aufgefundenen Kaliverbindung $2\text{K}_2\text{O}$, P_2O_5 , 5MoO_3 , $6\text{H}_2\text{O}$ entsprechende Kali-Natronverbindung K_2O , Na_2O , P_2O_5 , 5MoO_3 , $6\text{H}_2\text{O}$ durch Umsetzen der aus 1 Mol. Na_2HPO_4 und 2 Mol. MoO_3 entstehenden farblosen, nicht krystallisierenden Lösung mit Kaliumchlorid erhält. —

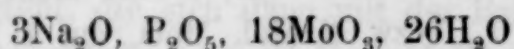
Von besonderem Interesse erschien es, bei den Natronverbindungen die in den gelben Lösungen enthaltenen Körper zu isolieren: Da nämlich die Natronverbindungen der Reihe mit 24 Mol. MoO_3 und derjenigen mit 18 Mol. MoO_3 leicht löslich sind — wie in der Einleitung angeführt —, scheidet sich bei der Einwirkung der Säure auf die Natronphosphate keine unlösliche, gelbe Fällung aus, und die schliesslich erhaltenen gelben Lösungen können zur Krystallisation gebracht werden.

Hierbei ergibt sich, dafs, gleichgültig, ob NaH_2PO_4 oder Na_2HPO_4 oder Na_3PO_4 mit überschüssiger Molybdänsäure gekocht werden, stets Verbindungen entstehen, welche auf 1 Mol. P_2O_5 , 3 Mol. Na_2O und 18 oder 24 Mol. MoO_3 enthalten, dafs also bei Anwendung der erstgenannten beiden Salze auch freie Phosphormolybdänsäure entstehen mufs — was, wie gleich zu zeigen ist, für die Erklärung der Natur dieser Verbindungen nicht ohne Wichtigkeit ist — und dafs gelbe Körper, die auf 1 Mol. P_2O_5 weniger als 3 Mol. Na_2O enthalten, überhaupt nicht zu existieren scheinen.

Aus der durch

Absättigen von normalem Natriumphosphat mit Molybdänsäure

erhaltenen gelben Lösung scheiden sich nach genügender Konzentration gelbe Rhomboeder

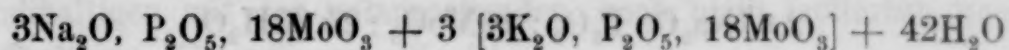


aus.

	Berechnet		Gefunden	
$3\text{Na}_2\text{O}$	186	5.49	5.59	
P_2O_5	142	4.19	4.16	
18MoO_3	2592	76.50	76.44	
$26\text{H}_2\text{O}$	468	13.81	13.78	13.84
	3388		99.97,	

während die durch Behandeln von 1 Mol. Mononatriumphosphat mit 6 bzw. mehr als 6 Mol. MoO_3 entstehenden gelben Lösungen infolge Ausscheidung schmieriger Massen schlecht krystallisieren. Sie wurden

deswegen mit Kaliumchlorid umgesetzt, wodurch gleichfalls rhomboedrische Krystalle einer isomorphen Mischung

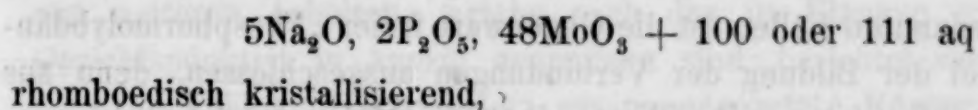


erhalten wurden:

Berechnet			Gefunden					
3Na ₂ O	186	1.43	1.35	1.46	1.35	1.47	1.36	—
9K ₂ O	846	6.52	6.34	6.32	—	6.43	6.53	—
4P ₂ O ₅	568	4.37	4.43	4.42	4.34	—	4.33	4.34
72MoO ₃	10368	79.90	—	—	—	—	—	—
42H ₂ O	1008	7.77	7.67	7.72	7.69	7.71	7.73	7.69
	12976	99.99	aus			aus		
			NaH ₂ PO ₄ + 3MoO ₃			NaH ₂ PO ₄ + 6MoO ₃		

Zu etwas hiervon abweichenden Ergebnissen führte die Absättigung von Dinatriumphosphat mit Molybdänsäure. Hierbei werden von 1 Mol. Na₂HPO₄ ca. 10 Mol. MoO₃ gelöst, und es scheiden sich aus den über Schwefelsäure stark eingeeengten Lösungen Gemische von teils luftbeständigen, teils verwitternden Krystallen aus.

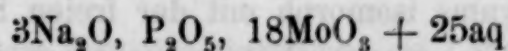
Durch fraktionierte Krystallisation gelang es, die folgenden Verbindungen zu isolieren:



	Berechnet		Gefunden		
5Na ₂ O	310	3.33	3.44	3.27	—
2P ₂ O ₅	284	3.05	3.09	3.18	3.16
48MoO ₃	6912	74.28	74.10	—	—
100 H ₂ O	1800	19.34	19.37	19.29	19.31
	9306				

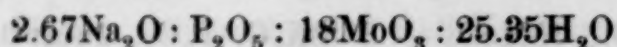
	Berechnet		Gefunden	
5Na ₂ O	310	3.26	3.27	—
2P ₂ O ₅	284	2.98	3.01	—
48MoO ₃	6912	72.72	72.50	—
111H ₂ O	1998	21.02	21.22	20.94
	9504			

und



in prismatisch ausgebildeten Krystallen, in denen jedoch ganz ebenso, wie dies von FINKENER erwähnt wird, ein Teil des Alkalis durch

Wasser ersetzt erscheint, so daß sich aus den Analysenresultaten fast durchweg das Verhältnis

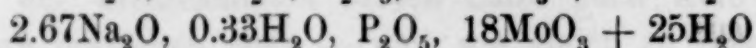
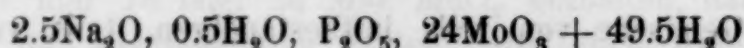


ergibt.

	Berechnet		Gefunden	
$3\text{Na}_2\text{O}$	186	5.52	5.00	5.08
P_2O_5	142	4.21	4.27	4.33
18MoO_3	2592	76.91	76.99	76.90
$25\text{H}_2\text{O}$	450	13.35	13.74	13.74
	3370	99.99		

Während die Verbindungen mit 24 Mol. MoO_3 durch Kalium- bzw. Ammoniumnitrat sofort gelb gefällt werden, bleiben diejenigen mit 18 Mol. MoO_3 auf Zusatz derselben vollständig klar. —

Es muß auffällig erscheinen, daß, während aus Trinatriumphosphat und Molybdänsäure und aus Mononatriumphosphat mit Molybdänsäure und Kaliumchlorid Körper, die auf 1 Mol. P_2O_5 stets 3 Mol. Basis enthalten, entstehen, aus Dinatriumphosphat und Molybdänsäure solche erhalten werden, die das Verhältniss

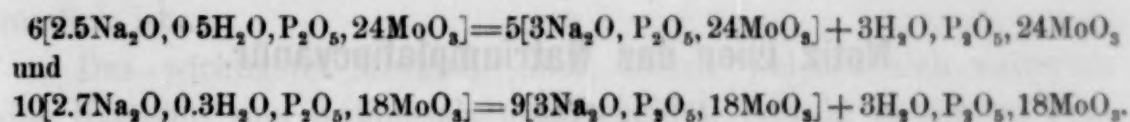


aufweisen.

Ihre Natur läßt sich jedoch, wie folgt, erklären: Bei den beiden zuerst genannten Fällen ist die Gegenwart freier „Phosphormolybdänsäure“ bei der Bildung der Verbindungen ausgeschlossen, denn aus Na_3PO_4 muß glatt z. B. $3\text{Na}_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5, 24\text{MoO}_3$ entstehen können, und, wenn man das aus NaH_2PO_4 und MoO_3 erhaltene Reaktionsprodukt, welches ja „freie Säure“ enthält, mit Kaliumchlorid umsetzt, wird diese unter Entweichen von Salzsäure „neutralisiert“. Die Säure fällt ja, wie in der Einleitung erwähnt, Kalium- und Ammoniumsalze direkt, ihr Wasserstoff wird durch Kalium ersetzt! Anders in der durch Absättigen von Na_2HPO_4 mit MoO_3 erhaltenen direkt zur Krystallisation gebrachten Lösung: Das Verhältnis von $\text{Na}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$ im Ausgangskörper ist 2:1, im Endprodukt 2.5 bis 3:1, es muß also bei der Bildung der Krystalle freie „Phosphormolybdänsäure“ zugegen sein.

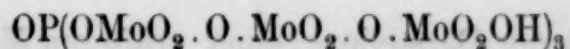
Nun hat MARIIGNAC nachgewiesen, daß die Silikowolframate des Calciums und Baryums isomorph mit der freien Säure sind. KLEIN zeigte, daß borowolframsaures Natron nicht nur isomorph der Borowolframsäure ist, sondern sogar mit dieser zusammenkrystallisiert, Erfahrungen, die, auf den vorliegenden Fall übertragen, eine äußerst

einfache Erklärung der anscheinend merkwürdigen Zusammensetzung geben: Es liegen in diesen Körpern isomorphe Mischungen der alkalihaltigen mit den entsprechenden, noch nicht isolierten wasserstoffhaltigen Körpern vor. So ist



Ähnlich wird sich zweifelsohne die anormale Zusammensetzung mancher anderer „komplexer“ Verbindungen erklären. —

Aus der Bildungsweise der gelben Verbindungen folgt, daß dieselben ebenfalls nicht als neutrale Salze komplexer Säuren aufgefaßt werden können. Sie entstehen durch Kondensation von Phosphorsäure oder saurem Phosphat mit sauren Molybdaten, und es hat den Anschein, als ob der Körper mit 9MoO_3 eine symmetrische Formel



haben wird, also eine kondensierte Triphosphortrimolybdänsäure ist, und die „Salze“ Kondensationsprodukte von Phosphorsäure mit sauren Trimolybdaten sind, während die Verbindungen mit 12 Mol. nach der von HUNDESHAGEN gegebenen Auffassung auch an Phosphor gebundenes Kalium enthalten, Kondensationsprodukte von Hexamolybdaten mit Dihydrophosphaten sind: Darüber wird erst nach Abschluß von weiteren Arbeiten, welche nach den im Eingang entwickelten Gesichtspunkten in Angriff genommen sind, berichtet werden.

Die Fähigkeit, kompliziert zusammengesetzte Körper, zu deren Erklärung der landläufige Begriff von Säure, Basis und Salz nicht ausreicht, zu bilden, beschränkt sich durchaus nicht nur auf Metallsäuren einerseits, Phosphor-, Arsen-, Kiesel-, Borsäure etc. andererseits: Es wird in anderen dem Abschlusse nahen Untersuchungen gezeigt werden, daß z. B. Schwefelsäure sich gegen Phosphate und Arsenate nicht anders verhält, wie Molybdänsäure, und daß überhaupt sämtliche mehrbasischen Säuren, bzw. die Salze solcher, Verbindungen geben, die nach den bisherigen Anschauungen als „komplexe“ zu betrachten wären, in der That aber nichts anderes sind, als Doppelsalze oder Kondensationsprodukte.

Wissenschaftl. Chemisches Laboratorium Berlin, N.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Mai 1893.

Notiz über das Natriumplatincyänür.

Von

THEODOR WILM.

Das dem sogenannten GMELIN'schen Salze oder dem Kaliumplatincyänür, $2\text{KCy} \cdot \text{PtCy}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$, der Zusammensetzung nach genau entsprechende Natriumplatincyänür, $2\text{NaCy} \cdot \text{PtCy}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$, ist wohl seiner Zeit beschrieben worden, doch existieren in der Litteratur weiter keine genaueren Angaben über seine sonstigen Eigenschaften.

Gelegentlich der Darstellung einer größeren Menge von Kaliumsalz nach der früher von mir¹ beschriebenen Methode habe ich die in der Mutterlauge verbleibende nicht unbeträchtliche Menge dieses leicht löslichen Salzes, welches sich durch weiter fortgesetzte Krystallisation schwierig, oder gar nicht rein von den ebenso leicht löslichen Beimengungen anderer Salze trennen läßt, durch Überführung in das schwer lösliche Kupfersalz und Kochen des gut ausgewaschenen Niederschlages mit einem möglichst geringen Überschuß von chemisch reiner Natronlauge in das entsprechende Natriumsalz umgewandelt. Nach 1—2maligem Umkrystallisieren ist es rein und stellt dann schön glänzende, lange, farblose und durchsichtige Säulen oder Nadeln vor, welche luftbeständig sind, einen Teil ihres Krystallwassers über Schwefelsäure verlieren und nach kurzem Erhitzen auf $120-125^\circ \text{C}$. wasserfrei sind; in diesem Zustande verbleiben die Krystalle in ihrer ursprünglichen Form, sind aber weiß mit einem Stich ins Gelbliche und undurchsichtig geworden und nehmen selbst nach vollständiger Wiederwässerung, was sehr leicht während etwa 24stündigem Stehen derselben über Wasser unter einer Glocke geschieht, nicht wieder ihren alten Glasglanz an. — Das wasserfreie Salz ist stark hygroskopisch.

Analyse: Berechnet für $2\text{NaCy} \cdot \text{PtCy}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$

Pt = 48.78 %
Na = 11.55 %
H₂O = 13.55 %

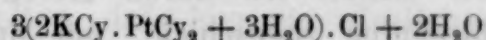
Gefunden:

48.67 %
11.68 %
13.65 % (Mittel)

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 19, 950; 955 ff.

Zum Unterschied vom Kaliumsalz charakterisiert sich das Natriumplatincyanür dadurch, daß es auf keiner seiner Flächen auch nur eine Spur jenes schönen bläulichvioletten fluorescierenden Farbenspiels zeigt, welches dem ersten in so ausgesprochener Weise eigentümlich ist.

Das wichtigste Merkmal aber, durch welches sich weiterhin das Natrium- vom Kaliumsalz unterscheidet, besteht in seinem Verhalten zu Chlor; während bekanntlich das Kaliumplatincyanür mit letzterem ausnehmend leicht das von mir genauer beschriebene,¹ in prachtvollen kupferglänzenden Nadeln krystallisierende Chloradditionsprodukt von der Zusammensetzung



giebt,² erleidet das Natriumplatincyanür unter gleichen Umständen gar keine Veränderung.

Chem. Laboratorium d. Kais. Nicolai-Ingenieur-Akademie. St. Petersburg, April 1893.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Mai 1893.

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **19**, 959 ff. — ² *Ibid.* **22**, 1546.

Über ein neues Vorkommen von palladiumhaltigem Gold im Kaukasus.

Von

THEODOR WILM.

Vor kurzer Zeit erhielt ich durch Herrn Ingenieur-Kapitän CZERNIK einen Goldregulus zugeschickt, mit der Bitte, denselben auf eine Beimengung von Platinmetallen untersuchen zu wollen. Der Regulus hatte kein homogenes Aussehen; auf seiner Oberfläche zeigten sich hie und da dunkle, zum Teil metallisch graue Flecken, welche sich, wie mir der Einsender mitteilte, auch durch wiederholtes Umschmelzen nicht mit dem Golde legieren ließen.¹

Das Gold stammte aus einem an Magneteisen reichen Schlich, welcher auf Veranlassung von Herrn CZERNIK in der Nähe von Batum am schwarzen Meere, etwa 5 Werst von der Stadt entfernt, an verschiedenen Stellen und in geringer Tiefe versuchsweise erwaschen worden war. Dieser Schlich durchsetzt den dortigen grüngelblich gefärbten Sand in feinen dunkelglänzenden Körnchen. Im ausgewaschenen Zustande auf dem Waschherde erhalten, bestand er zu mehr als drei viertel seines Gewichtes aus fast reinem Magneteisen, von dem er sich leicht mit Hülfe eines Magneten befreien läßt. Wiederholte Untersuchungen verschiedener Proben jenes Schliches ergaben indessen einen so geringen Gehalt an Gold, daß vorläufig an eine nur annähernd lohnende Verarbeitung auf Edelmetall nicht zu denken ist; vor der Hand kann dieses neue Vorkommen von Gold nur von wissenschaftlichem Interesse sein, da die von mir angestellte

¹ Ein solches Verhalten von Gold beim Schmelzen auf Kohle vor dem Lötrohr, deutet ziemlich untrüglich auf die Gegenwart eines Platinmetalls im Golde hin, wie ich es wenigstens bezüglich des Palladiums und Rhodiums wiederholt zu konstatieren Gelegenheit hatte. Ist die Menge des Platinmetalls nicht zu gering, so erhält man in solchem Falle einen Goldregulus, auf dessen Oberfläche das Platinmetall als glänzend grauer, oft zusammenhängender Flecken schwimmt, ohne sich im Golde zu lösen; nach dem Erkalten und darauffolgendem Behandeln eines solchen Goldkornes mit Königswasser gelingt es häufig, ein vollkommen durchlöchertes hohles Kügelchen, z. B. von Rhodium, zu erhalten.

Untersuchung ergeben hat, daß man es mit einem verhältnismäßig an Palladium reichen Golde zu thun hat, welches seiner Zusammensetzung nach den auch von anderen Forschern entdeckten oder untersuchten seltenen Vorkommnissen von Palladiumgold zu gleichen scheint. Seine Menge betrug im Verhältnis zum ursprünglichen Gewichte des Goldregulus, welcher außerdem noch viel Eisen enthielt, zwischen 8—9%. Bemerkenswert erschien dabei die fast vollkommene Abwesenheit irgend eines anderen Platinmetalls, namentlich von Platin; wenigstens war ich nicht im stande, dessen Gegenwart bei der freilich geringen Quantität von Untersuchungsmaterial auf zweifellose Weise festzustellen. Dieser Umstand scheint mir als Beweis dafür zu gelten, daß hier ein wirkliches Palladiumgold als natürliche Verbindung vorliegt, da ein Vorkommen von reinem Palladium ohne jede Beimengung von Platin und dessen steten Begleitern, soviel mir bekannt, bisher noch nicht beobachtet worden ist.

Eine auf rationellere Weise angestellte Verarbeitung einer größeren Menge von Schlich von jenem Fundort soll demnächst u. a. auch das Gewichtsverhältnis beider Edelmetalle feststellen.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich auf eine Eigentümlichkeit im Verhalten des Palladiums aufmerksam machen, auf welche bei der Trennung ähnlicher Metallgemenge, sowie namentlich auch bei der Verarbeitung von Platinerz Rücksicht genommen werden muß.

Bekanntlich geht eine Lösung von Palladium in Königswasser beim Eindampfen zur Trockne und Wiederholen des Eindampfens des Rückstandes mit Salzsäure leicht und vollständig in Palladiumchlorür PdCl_2 über, so daß auf Zusatz von Chlorammonium zur angesäuerten wässrigen Lösung des Abdampfrückstandes nur das schöne, in langen Nadeln oder dicken lauchgrünen Prismen krystallisierende Doppelsalz $2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{PdCl}_2$ entsteht; dieses löst sich außerordentlich leicht in Wasser zu einer intensiv rotbraunen Flüssigkeit und wird auch von verdünntem Alkohol in nicht unbeträchtlicher Menge gelöst. Als aber jener palladiumhaltige Goldregulus auf die angegebene Weise behandelt wurde, schied sich sämtliches Palladium nicht, wie zu erwarten war, als das dem Chlorür, sondern als das dem Chlorid entsprechende Doppelsalz aus, was gerade in diesem Falle eine vollständige Trennung beider Metalle bedeutend erleichterte; denn das in Form eines dunkelroten krystallinischen Pulvers unter der Masse krystallisierten Goldsalzes ausgeschiedene Palladiumchloridchlorammonium $2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{PdCl}_4$, — dem Ansehen nach kaum von unreinem Platinsalmiak (für welchen es auch anfangs gehalten wurde) zu

unterscheiden, — blieb beim darauffolgenden Extrahieren des Abdampf-
rückstandes mit kaltem, nicht zu verdünntem Alkohol ganz unlöslich
zurück, während alles Goldsalz sich leicht zu einer rein hellgelben
Lösung auflöste, in welcher ich hernach — ebenso wie in dem aus
ihr gefällten Golde — kein Palladium mehr nachweisen konnte.
Demnach verhindert die Gegenwart einer überwiegenden Menge
von Goldchlorid in einem Gemenge mit Palladiumchlorid die Reduktion
desselben zu Palladiumchlorür durch Eindampfen, wie es scheint,
vollständig.¹

*Chem. Laboratorium d. Kais. Nicolai-Ingenieur-Akademie. St. Petersburg
im April 1893.*

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Mai 1893.

¹ Wie schon oben bemerkt, muß auf diese Thatsache besonders beim Ver-
arbeiten von Platinerz Rücksicht genommen werden. Es geschieht bei palladium-
reicheren Erzen oder Gemengen von Platin und Palladium u. a. sehr häufig,
daß man nach wiederholter Verdampfung der Königswasserlösung mit Salzsäure
zur Trockne, Versetzen der Lösung des Abdampfrückstandes mit Salmiak und
Konzentrieren einen stark rot gefärbten Platinsalmiak bekommt, welchen man
oft ganz irrtümlich für einen viel Iridium enthaltenden Niederschlag hält, während
seine rote oder rotviolette Färbung zumeist einer Beimengung von Palladium
und Rhodium, viel seltener aber von Iridium zuzuschreiben ist. Die bei weitem
überwiegende Menge von Platinchlorid scheint auch hier die Reduktion wenigstens
eines Teiles des Palladiums zu verhindern.

Bemerkung über den roten Phosphor.

Von

W. MUTHMANN.

Vor kurzem hat Herr RETGERS in *dieser Zeitschrift*¹ eine Notiz publiziert, in welcher er darlegt, daß die rote Modifikation des Phosphors nicht amorph, sondern krystallinisch ist, und daß daher der Ausdruck amorpher Phosphor zu verwerfen und dafür die Bezeichnung roter Phosphor einzuführen sei. Bezüglich des letzteren Punktes stimme ich Herrn RETGERS vollständig zu; es ist ja die Bezeichnung roter Phosphor ohnehin gebräuchlicher und wird z. B. von RAMELSBERG in seinem *Lehrbuch der krystallographischen Chemie*, sowie von MICHAELIS in GRAHAM-OTTOS *Lehrbuch* ausschließlich benutzt.

Indessen möchte ich bei dieser Gelegenheit bemerken, daß der rote Phosphor leicht auch in amorphem Zustande erhalten werden kann, und daß der käufliche rote Phosphor manchmal ein Gemisch von amorphem und krystallisiertem Produkt ist. Erhitzt man gewöhnlichen Phosphor im zugeschmolzenen Glasrohr in einer Kohlen-säureatmosphäre 24 Stunden lang auf 230°, so resultiert ein Produkt, welches zum größten Teile amorph ist und nur stellenweise krystallinische Partien enthält. Ich hatte bei meinem Versuche das Rohr senkrecht in das Luftbad gestellt und fand, daß sich im oberen Teile des ersteren ausschließlich amorphes Produkt in Gestalt einer an dem Glase anhaftenden Rinde, stellenweise auch in Form von Tropfen abgesetzt hatte. Dieser amorphe rote Phosphor ist schon äußerlich von dem krystallinischen zu unterscheiden; er besitzt eine hellere, schön orangerote Farbe, während der krystallinische eine violette Oberflächenfarbe zeigt; er ist ferner sehr spröde und leicht zum feinsten Pulver zu zerreiben.

Behufs Untersuchung im polarisierten Lichte wurde eine Probe des Pulvers fünfmal mit Schwefelkohlenstoff extrahiert, um den farblosen Phosphor zu entfernen, auf ein Objektglas gebracht, mit α -Brom-naphtalin (Brechungsexponent 1.658 für Na-Licht) benetzt und mit

¹ *Diese Zeitschr.* 3, 399.

einem Deckgläschen verrieben. Die einzelnen Partikelchen ließen das Licht mit schön orangeroter bis gelbroter Farbe durch; sie erwiesen sich als vollkommen isotrop; der Bruch ist deutlich muschelrig; die Substanz zeigte also alle Eigenschaften eines amorphen Körpers.

Anders verhielt sich der im unteren Teile des Versuchsrohres verbliebene Teil des Phosphors. Derselbe besaß eine dunklere Farbe, als der sublimierte Teil und zeigte nach dem Verreiben und Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff genau die Eigenschaften, wie sie Herr RETGERS an dem käuflichen Produkt beobachtete; er erwies sich als ein fein krystallinisches Aggregat.

Die im oberen Teil des Rohres entstandene Partie war ohne Zweifel reiner, als der zuletzt beschriebene Rest, da dieselbe durch Sublimation entstanden war. Es scheint demnach, daß die Krystallisationsfähigkeit des roten Phosphors erhöht wird durch die in demselben meist enthaltenen Verunreinigungen, die wohl der Hauptsache nach aus kleinen Mengen Arsen bestehen.

Was den käuflichen roten Phosphor anbelangt, so ist derselbe, wie Herr RETGERS richtig bemerkt, fast immer fein krystallinisch, doch fand ich in einem unter drei mir vorliegenden Produkten Partikelchen von orangeroter Farbe und muschelrigem Bruch, die bei mikroskopischer Untersuchung sich als amorph erwiesen.

Übrigens sind die von mir oben kurz mitgeteilten Resultate nicht neu, sondern es sind schon vor längerer Zeit die Herren TROOST und HAUTEFEUILLE¹ zu dem gleichen Ergebnis gekommen. Dieselben haben gefunden, daß der rote Phosphor eine um so dunklere Farbe, ein um so höheres spezifisches Gewicht und eine um so geringere Verbrennungswärme besitzt, je höher die Temperatur war, bei der er dargestellt wurde. Durch 650stündiges Erhitzen von sehr reinem gewöhnlichem Phosphor auf 265° erhielten die genannten Autoren eine prächtig rot gefärbte Masse von glasartigem Bruch und dem spezifischen Gewichte 2.148; es ist dies offenbar derselbe amorphe Körper, der sich bei meinem Versuche aus dem sublimierten Phosphor gebildet hatte; auch haben dieselben den roten Phosphor durch Erhitzen des gewöhnlichen auf 580° in deutlichen, rubinroten Krystallen erhalten, die ein spezifisches Gewicht von 2.34 zeigten. Bezüglich der weiteren Einzelheiten muß ich auf die citierte Abhandlung verweisen.

München, Mineralogisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. Mai 1893.

¹ *Compt. rend.* 78, 748.

Neue Methode zur quantitativen Bestimmung des Kohlenstoffes in Eisen und Stahl.

Von

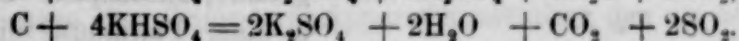
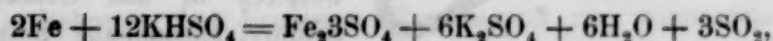
OTTO PETTERSSON und AUGUST SMETT.

Mit 5 Figuren. Nach *Jernkontorets Ann.* 1892, 1—24, im Auszuge mitgeteilt

von L. F. NILSON.

Vom Kohlenstoffgehalt der verschiedenen Eisenarten entweicht bekanntlich ein Teil in Form flüchtiger Wasserstoffverbindungen, wenn man das Eisen entweder in verdünnten Säuren, oder auch in anderen zu dem Zwecke in Anwendung gebrachten Lösungsmitteln, wie CuSO_4 , CuCl_2 , HgCl_2 etc., ja sogar mittelst freien Jods, in Lösung bringt. Ähnlich verhält es sich nach den Verfassern auch beim Erhitzen in trockenem Chlorwasserstoffgas. Auf die Oxydierbarkeit des Kohlenstoffes durch Chromsäure gründete ULLGREN sein bekanntes Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Kohlenstoffes im Eisen mittelst Kaliumbichromat und Schwefelsäure. Kohlenwasserstoffverbindungen entweichen indessen auch bei Gegenwart eines so eminenten Oxydationsmittels unverbrannt, und erst durch SÄRNSTRÖMS Modifikation der Methode (*Jernkont. Ann.* 1884. 385) wurde die Bestimmung einwandfrei, indem er die entstehenden gasförmigen Produkte über glühendes Kupferoxyd, oder gemischt mit Luft durch ein enges, stark glühendes Platinröhrchen leitete, und die gebildete Gesamtkohlensäure dann absorbierte und gewichtsanalytisch bestimmte. Auch durch Verbrennen des Eisens in einem trockenen Sauerstoffstrom läßt sich, wie ADOLF TAMM (*Jernkont. Ann.* 1874. 157) gezeigt hat, eine ebenso exakte Bestimmung des darin vorhandenen Kohlenstoffes als Kohlensäure gewichtsanalytisch erzielen.

Die Verfasser haben sich seit längerer Zeit mit der Ausarbeitung eines neuen, auf trockenem Wege stattfindenden Aufschließungsverfahrens für kohlenstoffhaltiges Eisen beschäftigt. Nach mehreren vergeblichen Versuchen mit schmelzendem Natriumpyro- und -metaphosphat oder Borax gelang es ihnen endlich, im Kaliumpyrosulfat ein geeignetes Aufschließungsmittel zu finden. Bei der Temperatur, bei welcher das aus reinstem, käuflichem Kaliumbisulfat gewonnene Präparat ruhig schmilzt, ohne Gasblasen weiter abzugeben, löst sich Eisen als Blech-, Hobel- oder Feilspäne sehr rasch und vollständig auf, indem die schmelzende Flüssigkeit dunkelrot wird. Dabei entwickeln sich außer Kohlensäure- und Schwefligsäureanhydrid minimale Mengen von Kohlenwasserstoffverbindungen, die also auch hier, der recht hohen Temperatur ungeachtet, unzersetzt entweichen. Die stattfindenden Reaktionen lassen sich durch folgende Gleichungen veranschaulichen:



Bei diesem Schmelzprozesse werden also aus 1 mg Fe 1.714 mg SO_2 , und aus 1 gm C einerseits 10.66 g SO_2 , andererseits 3.66 mg CO_2 generiert. Die

Aufgabe der Verfasser war es nun, die Kohlensäure bei Anwesenheit der gleichzeitig in so reichlichen Mengen entwickelten SO_2 mit der Genauigkeit zu bestimmen, daß die Methode mit den früher bekannten wetteifern konnte, d. h. der prozentische Kohlenstoffgehalt muß wenigstens auf eine Einheit in der zweiten Dezimale genau bestimmt werden können. Diese Aufgabe ist nun von den Verfassern in der Weise gelöst, daß die SO_2 mittelst fester Chromsäure, die CO_2 dann in Baryumhydratlösung absorbiert, das Baryumkarbonat zersetzt und die dabei in Freiheit gesetzte CO_2 volumetrisch bestimmt wird. Die dazu benutzten Apparate sind in Figg. 1–5 skizziert.

Die Aufschließung des Eisens wird in dem schwach gebogenen Rohre A von schwer schmelzbarem Glas und 15 mm innerem Durchmesser vorgenommen. Man wendet 35 g Pyrosulfat auf 0.5 g Eisen an, schmilzt das Salz im Rohre einige Zeit, wobei die an demselben und an den Glaswänden anhaftenden organischen Staubpartikelchen gänzlich zersetzt werden, während ein durchaus CO_2 -freier Luftstrom durch das Rohr streicht, läßt dann die Schmelze erkalten und die Luft fortwährend in großen Blasen durch dieselbe gehen, um einen Luftkanal im Salze zu bilden; die dazu nötigen Apparate — Gasometer mit natronhaltigem Wasser und zwei Röhrchen mit Barytwasser und Baumwollstopfen — werden, wie die Fig. 1 zeigt, vor dem Schmelzrohre angebracht.

Nachdem das Pyrosulfat wieder kalt ist, wird das Eisenblech ohne weiteres in das Schmelzrohr eingeführt; Eisenspäne müssen dagegen in einer Platinhülle eingewogen und

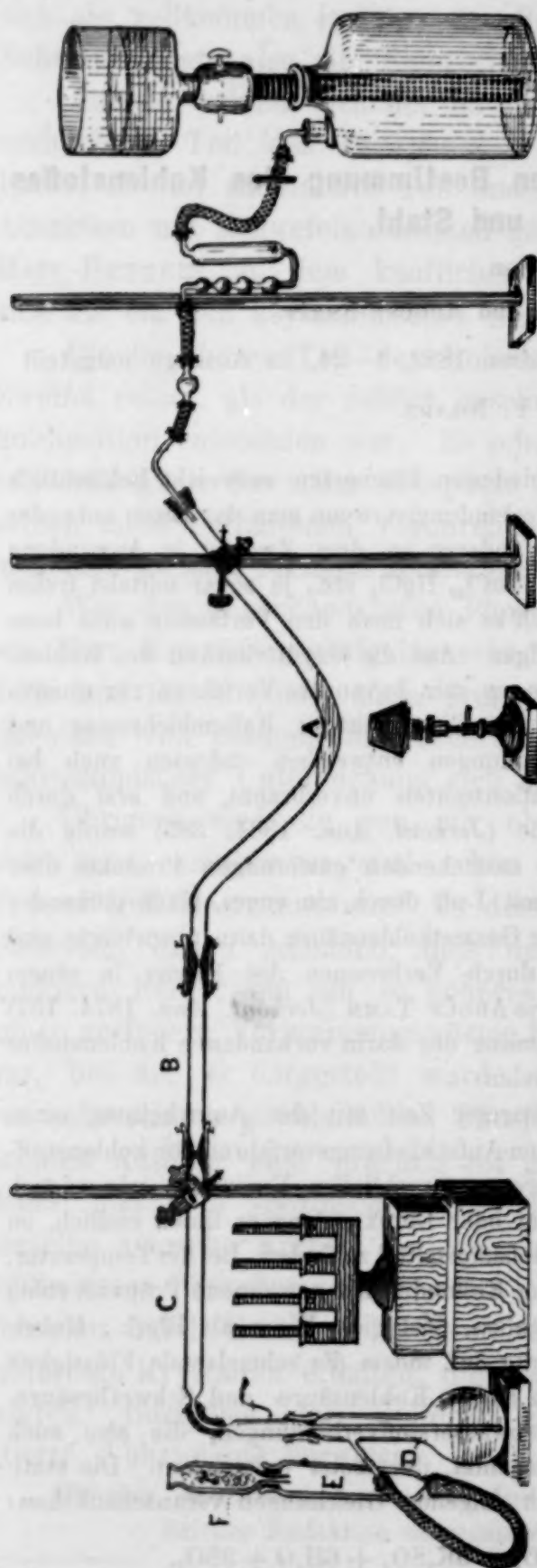


Fig. 1.

mit derselben ins Rohr eingeworfen werden. Dann füllt man den Apparat mit kohlensäurefreier Luft und bringt hierauf das Pyrosulfat zum Schmelzen. Die beim Auflösen des Eisens gebildeten Gase gehen mit dem Luftstrom fort, kommen zunächst in dem Rohre B mit Chromsäurekrystallen in Berührung, die besonders, wenn man sie etwas feucht anwendete, SO_2 äußerst begierig absorbieren, gelangen dann in das Rohr C, wo eine zwischen Asbestpfropfen angebrachte CuO -Schicht von Anfang an bei mäßiger Hitze mittelst eines Flachbrenners stets glühend erhalten wird, teils um den beim Schmelzprozesse generierten Kohlenwasserstoff zu verbrennen, teils um etwa mitgerissene Anhydride der Schwefelsäure, oder der schwefligen Säure zu binden.

Sobald man nach dem vorläufigen Schmelzen des Pyrosulfats den Brenner unter A weggenommen hat, fängt man an, das Absorptionsmittel für die Kohlensäure im Kolben D zu bereiten. Dieser Kolben, welcher sich durch einfaches Ausziehen des Halses eines gewöhnlichen Fraktionierkolbens anfertigen läßt und nicht mehr als 100 ccm fassen darf, wird zunächst zur Hälfte mit kochendem, 3—4 Tropfen Salzsäure enthaltendem Wasser (alles zum Versuche zu verwendende Wasser ist ebenfalls mit etwas Salzsäure versetzt) gefüllt, das im lebhaften Sieden (Fig. 2) erhalten wird, um die Luft aus dem Kolben und dem Reservoir E durch Wasserdampf gänzlich zu verdrängen. Dann löst man in einem Kölbchen 5—6 g Baryumhydratkrystalle in etwa 30 cc siedendem Wasser, filtriert die durch BaCO_3 etwas trübe Flüssigkeit durch den Trichter T in den Kolben, in welchem man auf diese Weise immer eine vollkommen klare Barytlösung erhält. Hierauf nimmt man den Trichter, ohne auszuwaschen, weg, fügt das „Einleitungsrohr“ F in den Kolbenhals ein, nimmt den Brenner fort, steckt ein mit Baumwolle und festem Kaliumhydrat gefülltes Schutzrohr F gleichzeitig in das Reservoir E ein, verbindet den Kolben mittelst Kautschukligatur mit dem Rohre C möglichst schnell, schnürt mit

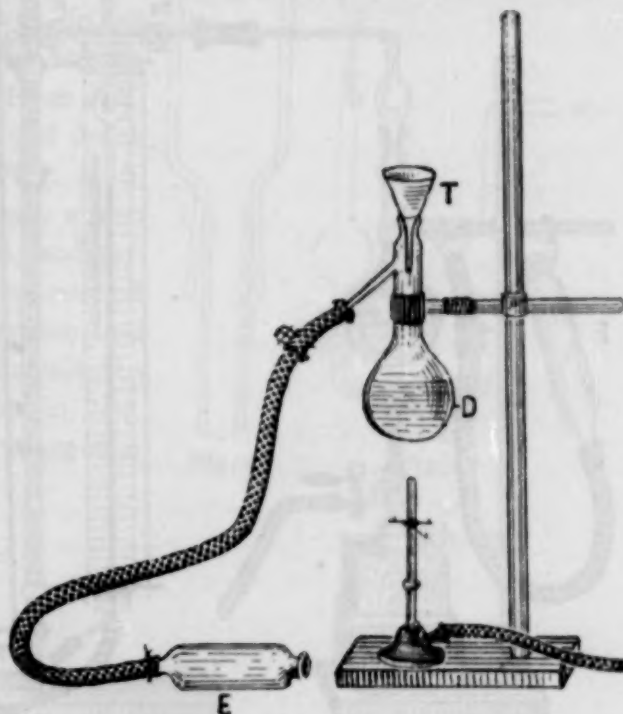


Fig. 2.

Kupferdraht die Verbindungen (ebenso wie die übrigen) luftdicht zu, sieht nach, daß der Luftstrom gleichmäßig durch den Apparat geht, und schreitet endlich, wie schon gesagt, zur Aufschließung des Eisens. Ein Blech von 0,5 g löst sich schon im Verlauf von 7 Minuten unter lebhafter, gleichmäßiger Gasentwicklung, die nach beendeter Reaktion augenblicklich nachläßt. Man läßt den Luftstrom noch 10 Minuten, nach Verschwinden des letzten Eisenpartikelchens, den Apparat durchstreichen, um auch die letzte Spur generierter Kohlensäure in in die Barytlösung überzuführen und sicher zu absorbieren.

Wie bekannt, hat Professor PETTERSSON zur volumetrischen Bestimmung der Kohlensäure einen besonderen Apparat konstruiert, der die höchsten Ansprüche

auf Genauigkeit der Resultate erfüllt. Es ist dann ganz selbstverständlich, daß er zur Bestimmung der Kohlensäure im fraglichen Falle weder die gewichtsanalytische, noch die titrimetische Methode, sondern den erwähnten Apparat in Anspruch genommen hat. Um den Absorptionskolben D mit demselben zu verbinden, sind noch folgende Operationen nötig. Nach vollendeter Kohlensäureabsorption löst man den Kolben D vom Rohre C ab, spült das Rohr F mit siedendem Wasser aus und nimmt es dann weg. Um sich zu überzeugen, daß keine SO_2 in die Barytlösung mit dem Luftstrom mitgerissen ist, fügt man ein paar Tröpfchen Permanganatlösung hinzu und schwenkt um; färbt sich die Flüssigkeit violett, so kann man sicher sein, daß hier nur CO_2 absorbiert ist. Man füllt den Kolben dann bis zum engen Seitenrohr mit ausgekochtem, destilliertem Wasser, legt den

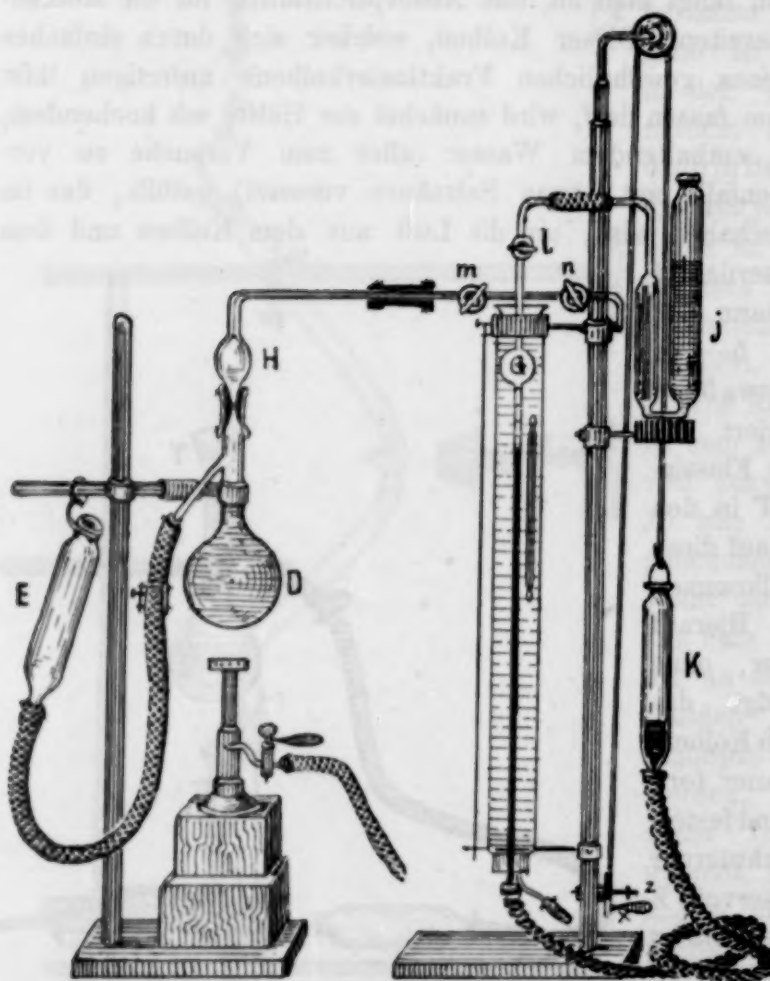


Fig. 3.

sogenannten Wasserstoffentwickler — einen einige Centimeter langen, in einem kapillären Glasröhrchen eingesteckten Eisendraht, der den Zweck hat, beim Kochen der Flüssigkeit jedes Stofsen derselben zu verhindern — in den Kolben hinein, gießt 10 cbm Salzsäure in das Reservoir E, verbindet den Kolben D mit PETTERS-SONS Kohlensäurebestimmungsapparat und führt die Bestimmung nach seiner (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 23, 1402 [1890]) Vorschrift aus.

Von der auf diesem Wege gefundenen Kohlensäurequantität hat man nur eine geringe Menge abzuziehen, welche die angewandten Reagentien, besonders

die Salzsäure, absorbiert enthalten. Die Größe der anzubringenden Korrektur wird ein für allemal dadurch bestimmt, daß man einige Versuche im Apparate ohne Anwendung von Eisen ausführt. Von ihren derartigen Experimenten erwähnen die Verfasser 4, welche 0.246 — 0.249, im Mittel 0.248 cc CO_2 , bei 760 mm und 0°C . ergaben. Die anzubringende Korrektur entspricht also einer ganz konstanten Menge = — 0.248 cc. Von dieser Größe hat natürlich jeder Chemiker, der die Methode anwendet, sich selbst zu überzeugen.

Bei dem beschriebenen Verfahren entspricht 0.10 cbm CO_2 0.01% Kohlenstoff in der untersuchten Eisenprobe. Daraus ist ersichtlich, daß die kleine

Variation des Kohlensäuregehaltes in den Reagentien keinen Einfluss auf die Genauigkeit der Bestimmung ausüben kann.

Die Verfasser teilen die Resultate ihrer Kohlenstoffbestimmungen in einigen Normaleisen mit, welche sie aus den Sammlungen der Stockholmer Bergakademie durch Prof. ÅKERMAN erhielten und die von der Firma Müller, Metcalf & Parkins, Pittsburg Pa., U. S. A., herrühren. Die 4 Proben enthielten folgende Kohlenstoffquantitäten in 100 Teilen:

	1	2	3	4
1	1.421	0.817	0.447	0.163
2	1.419	0.810	0.451	0.169
3	1.458	0.817	0.455	0.175
4	1.432	0.813	0.451	0.164
5	1.417	—	0.442	0.169
6	1.431	—	0.444	—
Mittel	1.430	0.814	0.448	0.168

Analysiert man dagegen nach der hier angegebenen Methode graphithaltige Eisenproben, so bleibt ein unangegriffener Rest von feinen glänzenden Graphitblättchen übrig, der auf der Schmelze schwimmt und sich nach deren Auflösung in Salzsäure abfiltrieren lässt und durch ein Platinfilter mit Asbesteinlage (Figg. 4—5) aufgenommen werden kann. Die Verfasser wogen das Filter einerseits mit dem Graphit, andererseits nach dessen Verbrennung in einem mit nitrosen Gasen (Fig. 5) beladenen Luftstrom und erfuhren somit das Gewicht des abgeschiedenen Graphits, wie dieses von ihnen schon in *Ber. deutsch. chem. Ges.* **23**, 1401 (1890) angegeben wurde.



Fig. 4.

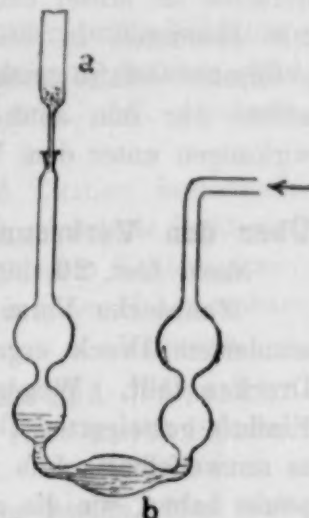


Fig. 5.

NILSON.

Referate.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Über den Verbrennungspunkt, von A. MITSCHERLICH. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 160—164.)

Aus sehr zahlreichen, teilweise schon weit zurückliegenden Versuchen über den Verbrennungspunkt (Entzündungspunkt) des Knallgases ergibt sich, daß derselbe im Mittel bei 674° C. liegt. Der Entzündungspunkt des Wasserstoffes mit Sauerstoff in beliebigen Gemengen ist ferner bei Anwendung beliebig geformter Gefäße unabhängig von der Bereitungsweise der Gasarten, wenn dieselben nur rein sind, unabhängig von Lichtwirkungen, von langen Wärmewirkungen unter dem Verbrennungspunkt und von der Bewegung der Gasarten.

Moraht.

Über den Verbrennungspunkt III, von A. MITSCHERLICH. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 399—403.)

Zahlreiche Versuche über den Entzündungspunkt des Knallgases bei vermindertem Druck ergaben, daß derselbe proportional mit der Abnahme des Druckes fällt. Wegen großer experimenteller Schwierigkeiten ließ sich der Einfluß gesteigerten Druckes nicht mit gleicher Genauigkeit bestimmen, doch ist es unzweifelhaft, daß die komprimierten Gasarten einen höheren Entzündungspunkt haben, wie die nichtkomprimierten.

Moraht.

Über die Explosionstemperaturen von Gasgemischen, von VIKTOR MEYER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 428—429.)

Verfasser hofft, die Abweichungen zwischen MITSCHERLICHs und seinen Resultaten noch aufklären zu können. Er macht auf das eigentümliche Verhalten des Chlorknallgases aufmerksam: von zwei genau gleich hergestellten Proben explodiert bei derselben Temperatur bisweilen die eine, die andere nicht. Am häufigsten geschieht die Entzündung zwischen 270 — 430° , oft auch schon bei 193° , bisweilen sogar bei 182° . Äußerst empfindlich ist Chlorknallgas gegen Belichtung; sogar das Abendlicht nach dem Sinken der Sonne unter den Horizont vermag es zu entzünden.

Moraht.

Über die Abweichungen von den Gasgesetzen der Lösungen, von ST. J. THUGUTT. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 583—589.)

Die zahlreich beobachteten Abweichungen von dem VAN 'T HOFF-ARRHENIUSschen Gesetz finden ihre Erklärung in der Annahme einer hydrolytischen Dissoziation in verdünnten Lösungen neben der elektrolytischen. Da letztere von der Temperatur unabhängig ist, läßt sich der Grad der hydrolytischen Dissoziation neben der elektrolytischen thermochemisch messen. Die Abweichungen in stark konzentrierten Lösungen lassen sich durch Annahme der Existenz von Hydraten in denselben leicht erklären.

Moraht.

Das HALLsche Phänomen in Eisen, Kobalt und Nickel, von A. KUNDT.
(*Sitzungsber. d. kgl. Preuss. Akad. d. Wissensch.* [1893], 65–77.)

Verfasser untersucht den HALLschen Effekt für ganz dünne galvanisch niedergeschlagene Platten von Eisen, Kobalt und Nickel und findet, daß „bei einem gegebenen primären Strom die HALL-Effekte bei Änderung der Stärke des Magnetfeldes den Drehungen der Polarisationssebene in diesen Metallen und damit, da diese der Magnetisierung der Platten proportional sind, auch letzterer selbst proportional bleiben.“

Versuche mit Wismut führten zu anderen Resultaten, als die von früheren Beobachtern erhaltenen. Es konnte nur ein sehr geringer HALL-Effekt konstatiert werden, und scheint hier ein wesentlicher Unterschied zwischen den galvanisch niedergeschlagenen und gegossenen Metallplatten vorzuliegen, worüber noch weitere Versuche anzustellen sind.

Rosenheim.

Über die Zirkularpolarisation des Quarzes bei niedrigen Temperaturen, von CH. SORET und CH. EUG. GUYE. (*Arch. d. sc. phys. et nat. [Genève]* 29, 242–255), [1893].

Rich. Jos. Meyer.

Über das Linienspektrum des elementaren Kohlenstoffes im Induktionsfunken und über das ultraviolette Funkenspektrum nasser und trockener Holzkohle, von J. M. EDER und E. VALENTA. (*K. Akademie, Wien* [1893], 3.)

Dasselbe erweist sich mit dem von ANGSTRÖM und THALEN bestimmten Linienspektrum der Kohle wesentlich übereinstimmend. Die günstigste Bedingung für die BUNSENSche spektralanalytische Methode (mit imprägnierten Kohlenspitzen) ist, mit nassen Kohlenelektroden und starken Flaschenfunken in einer H-Atmosphäre zu arbeiten.

Hofmann.

Über das Emissionsspektrum des elementaren Siliciums und den spektrophographischen Nachweis dieses Elementes, von J. M. EDER und E. VALENTA. (*K. Akademie, Wien*, [1893] 1.)

Die Verfasser konstatierten 42 im Ultraviolett gelegene Linien. Man erhält dieses Linienspektrum auch beim Durchschlagen des Flaschenfunkens durch den Dampf von Chlorsilicium, ferner im kräftigen Flaschenfunken bei Anwendung von Kohlenelektroden, welche mit wässriger Kieselflußsäure getränkt sind.

Hofmann.

Über das Molekulargewicht und das Refraktionsvermögen des Wasserstoffsuperoxydes, von G. CARRARA. (*Gazz. chim.* 10, 341 [1892].)

Die leichte Zersetzlichkeit des Wasserstoffsuperoxydes machte es unmöglich, auf dem Wege der Dampfdichte das Molekulargewicht zu bestimmen. Als beste Methode zur Ermittlung des Molekulargewichtes hält Verfasser die auch von G. TAMMANN (*Zeitschr. physik. Chem.* 4, 441) zu diesem Zwecke angewendete kryoskopische. TAMMANN kam mit Hülfe dieser Methode zur Formel H_4O_4 . Verfasser führte eine große Reihe von Bestimmungen der Gefrierpunktserniedrigung mit dem BECKMANNschen Apparat aus und gelangt zu der Formel H_4O_4 . Da polymere Verbindungen gewöhnlich eine Refraktionskraft haben, welche im gleichen Verhältnis zu der Zunahme der molekularen Kondensation steigt, so wollte Verfasser die Richtigkeit der Formel durch Untersuchung der Refraktionsfähigkeit prüfen und fand, daß Wasserstoffsuperoxyd sich optisch in der That verhält wie die Summe von Wasser und Sauerstoff.

Sertorius.

Über den Einfluss der elektrolytischen Dissoziation auf die Zersetzung des Ammoniumnitrits in wässriger Lösung, von ANGELO ANGELI und GIOVANNI BOERIS. (*Gazz. chim.* 10, 349 [1892].)

Die Verfasser treten für die Ansicht ein, dass das Verhalten des NH_4NO_2 in verdünnter Lösung sich leicht ohne Zersetzung erwärmen zu lassen, während konzentrierte Lösungen rasch in H_2O und N zerfallen, so zu erklären sei, dass die Zersetzung in wässriger Lösung durch elektrolytische Dissoziation gehindert werde. Nach NERNST, NOYES u. a. (*Zeitschr. physik. Chem.* 4, 372; 6, 241; 9, 603) bewirkt Zusatz eines anderen Nitrites oder eines NH_4 -Salzes zu NH_4NO_2 Verminderung der Dissoziation. Die Konzentration einer Lösung muss also durch solchen Zusatz erhöht, folglich die Menge des entwickelten N gesteigert werden. Die bislang angestellten Versuche sprechen für die Richtigkeit der gemachten Annahme. Sertorius.

Über das kryoskopische Verhalten wässriger Lösungen des violetten und des grünen Chromchlorids, von G. MARCHETTI. (*Gazz. chim.* 10, 375 [1892].)

Veranlaßt durch eine von SPERANSKY der Russ. Chem. Gesellsch. überreichte Mitteilung „über elektrische Leitungsvermögen und den Gefrierpunkt wässriger Lösungen einiger Fluoride“ (März 1892), in welcher auch das violette und grüne Chromfluorid behandelt werden, veröffentlicht Verfasser die Resultate von Gefrierpunktsbestimmungen dieser Salze, welche zeigen, dass die beiden auch in dieser Beziehung sich wesentlich verschieden verhalten. Sertorius.

Über die Siedepunktmethode von BECKMANN zur Molekulargewichtsbestimmung, von GIULIO BARONI. (*Gazz. chim.* 11, 263 [1893].)

Verfasser prüfte die BECKMANNsche Methode durch eine größere Reihe von Bestimmungen, deren bisherige Resultate er mitteilt. Von großem Einfluss fand Verfasser die während der Dauer der Operationen eintretenden Barometerschwankungen, welche oft beträchtliche Abweichungen bedingen, so dass eine genaue Berücksichtigung derselben und entsprechende Korrektur des Siedepunktes unerlässlich scheinen. Weiter machte er die Beobachtung, dass alle von ihm untersuchten Substanzen (Borsäure, Kaliumchlorid, Kaliumbromid, Natriumchlorid, Baryumchlorid) bei Steigerung der Konzentration ein geringeres Molekulargewicht ergaben. Einige (KCl , KBr) zeigten bei sehr geringen Konzentrationen vor der Erhöhung des Molekulargewichtes eine Erniedrigung, bei höherer Konzentration jedoch verhielten sie sich wie die übrigen. Sertorius.

Zur Bestimmung des Gefrierpunktes sehr verdünnter Salzlösungen, von HARRY C. JONES. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 547—553.)

Zahlreiche, mit sehr verdünnten NaCl -, KCl - und NH_4Cl -Lösungen ausgeführte Gefrierpunktsbestimmungen bestätigen völlig die Theorie der Lösungsdissoziation und stehen im Widerspruch mit PICKERINGS Resultaten. Verfasser hält letztere Arbeiten für fehlerhaft. Moraht.

Über ein exakteres Verfahren bei der Bestimmung von Gefrierpunktserniedrigungen, von E. H. LOOMIS. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 797—801.)

Um den Einfluss der Temperatur der äußeren Umgebung bei Gefrierpunktsbestimmungen verdünnter Lösungen, sowie der Wärmeentwicklung durch Umrühren auszuschließen, schlägt Verfasser ein ziemlich kompliziertes, jedoch exaktes Verfahren vor, dessen Einzelheiten im Original zu ersehen sind. Moraht.

Anorganische Chemie.

Über die Zerlegung des Wassers, von M. ROSENFELD. (*Zeitschr. physik.-chem. Unterricht* 6, 137—138.)

Ein Verbrennungsrohr, 12—15 cm lang und 14 mm weit, wird mit Eisenpulver (*ferrum alcoholisatum*) versehen und aus einem Glaskolben Wasserdampf darüber geleitet. Zur Heizung der Röhre genügt eine einzige Flamme.

Hofmann.

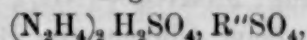
Spezifische Wärme des flüssigen Ammoniaks, von C. LUDEKING und J. E. STARR. (*Amer. J. science (Sill.)* [3] 45, 200—202.)

Sechs Versuche ergaben als spezifische Wärme des flüssigen Ammoniaks (spez. Gew. 0.656) im Mittel den Wert 0.8857.

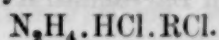
Moraht.

Studien über das Hydrazin, von TH. CURTIUS. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 403—410.)

CURTIUS hat mit seinen Schülern die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf zahlreiche organische Körper studiert und viele primäre Säurehydrazine $R \cdot CONHNH_2$, sowie sekundäre symmetrische Acidylhydrazine $R \cdot CONH \cdot NHCO \cdot R$ dargestellt und untersucht. Im Anschluß daran wurde versucht, das freie Diamid N_2H_4 darzustellen; ist das auch noch nicht gelungen, so haben Verfasser und SCHRADER doch eine Reihe von Doppelsalzen dargestellt, und zwar von Metallsulfaten mit Hydrazinsulfat von der allgemeinen Zusammensetzung



sowie von Metallchloriden mit Hydrazinchlorid von der allgemeinen Formel



Dargestellt und analysiert wurden die Doppelsulfate von Cu, Ni, Co, Fe, Mn, Zn, Cd — sie sind wasserfrei und schwer löslich; ferner die Chloride von Hg, Cd, Zn, Fe und Sn — sie sind in Wasser und Alkohol löslich und teilweise wasserhaltig. Das Hydrazin ist eine einsäurige Basis; sein Nitrat ist sehr beständig. Die Darstellung der Verbindung N_3OH aus demselben nach der Gleichung $N_2H_4NO_3H = 2H_2O + N_3 \cdot OH$ gelang noch nicht.

Moraht.

Über das Amid und Imid der Schwefelsäure, von WILHELM TRAUBE. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 607—613.)

Durch Sättigen von Sulfurylchlorid (mit dem 15—20fachen Volum Chloroform verdünnt) unter Abkühlen mit Ammoniak, Lösen des Niederschlages in Wasser, Ansäuern mit HNO_3 , Füllen mit $AgNO_3$, Neutralisieren des Filtrats und abermaliges Füllen mit $AgNO_3$, Versetzen des Filtrats mit $AgNO_3$ und Alkali in der Wärme entsteht ein weißer amorpher Niederschlag. Derselbe wird mit der dem vorhandenen Silber gerade entsprechenden Salzsäuremenge versetzt, die Lösung mit NH_3 neutralisiert, mit $AgNO_3$ versetzt, das Filtrat mit NH_3 gefällt und der ausgewaschene Niederschlag, wie vorher, mit HCl zersetzt. Das im Vacuum bei höchstens 40° eingeeengte Filtrat liefert große farblose Krystalle von $SO_2(NH_2)_2$. Dieses Sulfamid ist sehr leicht in Wasser löslich, nicht in absolutem Alkohol, Äther und organischen Substanzen; es erweicht bei 75° und schmilzt bei 81°. In der Hitze ist es unbeständig; die wässrige Lösung reagiert neutral. $AgNO_3$ fällt langsam $SO_2(NHAg)_2$ als amorphes, feucht alkalischen Niederschlag, der nach dem Trocknen ein weißes leichtes, wenig lichtempfindliches Pulver bildet, löslich in HNO_3 und NH_4NO_3 , bei 200° zersetzlich. $Hg(NO_3)_2$ fällt eine Verbindung von Sulfamid mit Queksilberoxyd von wechselnder Zusammensetzung je

nach der Konzentration der Lösungen, unlöslich in Wasser und verdünnter HNO_3 , löslich in konzentrierter HNO_3 , HCl und verdünnter H_2SO_4 ; HgCl_2 fällt nicht. Bleiessig fällt aus nicht zu verdünnten Lösungen eine Bleiverbindung.

Durch längeres Erhitzen auf $200-210^\circ$ geht das Sulfamid in Sulfimid über: $\text{SO}_2(\text{NH}_2)_2 = \text{NH}_3 + \text{SO}_2\text{NH}$, doch ist das Produkt nicht rein. Durch wiederholtes Umkrystallisieren des Silbersalzes läßt sich dasselbe rein erhalten; doch konnte aus ihm nach Zersetzen mit der berechneten Menge HCl das Sulfimid nicht krystallisiert erhalten werden. Folgende Salze wurden dargestellt: SO_2NK , nicht leicht löslich in Wasser zu neutraler, sehr beständiger Lösung, beim Erhitzen unter Feuererscheinung zersetzlich; SO_2NNa , leicht löslich, beständig, durch Hitze zersetzlich; SO_2NNH_4 , leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, nicht durch Umkrystallisieren, aber teilweise durch rasches Erhitzen in das isomere Sulfamid übergehend; $(\text{SO}_2\text{N})_2\text{Ca}$, leicht löslich; $(\text{SO}_2\text{N})_2\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$, leicht löslich, durch Hitze zersetzlich, bildet ein schwer lösliches Silberdoppelsalz; $(\text{SO}_2\text{N})_2\text{Pb}$, lange Nadeln; $(\text{SO}_2\text{N})_2\text{Cu}$, amorphes grünes Pulver. *Morav.*

Über die Bildung und eine neue Darstellungsmethode von Stickoxydul,

VON WATSON SMITH. (*Journ. soc. chem. ind.* 11 [1892], 867—869).

Zusammenstellung der bereits bekannten Bildungsweisen von Stickoxydul. Verfasser erhält gute Ausbeuten beim Erhitzen äquivalenter Mengen von Nitraten mit Ammonsalzen infolge der reduzierenden Wirkung des Ammoniaks. Die Bildung vollzieht sich nach der Gleichung: $2\text{NaNO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{N}_2\text{O}$. Ebensogute Resultate werden beim Glühen von Bleinitrat mit Ammoniumsulfat erzielt, geringere Ausbeuten gaben Baryumnitrat mit Ammoniumsulfat und Natriumnitrat mit Ammoniumphosphat. *Rosenheim.*

Weitere Bemerkungen über die Bildung von Stickoxydul, von WATSON

SMITH. (*Journ. soc. chem. ind.* 12 [1893], 10—11.)

Verfasser untersucht die Reaktion zwischen Natriumnitrat und Ammoniumsulfat (vergl. vor. Referat) und findet, daß dieselbe in fünf Phasen verläuft.

1. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = \text{NH}_4\text{HSO}_4 + \text{NH}_3$. — 2. $\text{NH}_4\text{HSO}_4 + \text{NaNO}_3 = \text{NH}_4\text{NaSO}_4 + \text{HNO}_3$. —
3. $\text{NH}_4\text{NaSO}_4 = \text{NH}_3 + \text{NaHSO}_4$. — 4. $\text{NaHSO}_4 + \text{NaNO}_3 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$. —
5. $\text{NH}_3 + \text{HNO}_3 = \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$ (über 230°). *Rosenheim.*

Über Graphit und Graphitit, von W. LUZL. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 890—895.) Vergl. *Diese Zeitschr.* 1, 254 R., 1, 385 R.

Die zwei Kohlenstoffmodifikationen Graphit und Graphitit unterscheiden sich nicht nur durch die „Salpetersäure-Reaktion des Graphites“, sondern auch durch ihre Oxydationsprodukte. Die Graphite (festgestellt an Proben aus Ceylon, Norwegen und Kanada) liefern bei wiederholter Oxydation mit chlorsaurem Kali und rauchender Salpetersäure ein Graphitoxyd, das völlig lichtdurchlässige, dünntafelige Krystalle mit Spaltungsrichtungen bildet und sich beim Erhitzen unter Rücklassung eines äußerst aufgeblähten, lockeren, aus feinsten Fädchen bestehenden Rückstandes (Pyrographitoxyd) zersetzt. Die Graphitite dagegen liefern, auf gleiche Weise oxydiert (festgestellt an Proben aus dem Fichtelgebirge, Sibirien und Grönland), als Produkt ein Pulver, dessen Partikeln keinerlei Krystallformen und keine Spaltrisse aufweisen, sondern ganz unregelmäßig gestaltet sind. Dieses Graphititoxyd zersetzt sich beim Erhitzen unter Rücklassung eines nicht im geringsten aufgeblähten, nicht aus feinsten Fädchen bestehenden, sondern ein staubiges Pulver bildenden Rückstandes (Pyrographititoxyd). *Morav.*

Über die Darstellung einer sich stark aufblähenden Art von Graphit,
von H. MOISSAN. (*Compt. rend.* 116, 608—611.)

LUZI hat die verschiedenen Graphite in zwei große Klassen geteilt: in solche, welche sich bei der Behandlung mit Salpetersäure aufblähen (Graphite), und solche, welche sich dabei indifferent verhalten (Graphitite). Vergl. auch das vorausgehende Referat, sowie *Diese Zeitschr.* 1, 254 R. und 1, 385 R. Ein Gemisch beider Arten wird nach MOISSAN erhalten, wenn man geschmolzenes Gufseisen im Wasser rasch abkühlt. Für die Darstellung des sich aufblähenden Graphits wird im elektrischen Ofen geschmolzenes Platin mit Kohlenstoff gesättigt und nach dem Erkalten das Metall mit Königswasser herausgelöst. Der Graphitrückstand besteht aus hexagonalen Blättchen vom spez. Gew. 2.06—2.08; beim Erhitzen bläht er sich stark auf, ähnlich wie Queksilberrhodanid. Schmelzender Salpeter, Chromsäure und Schwefelsäure sind ohne Einwirkung, während Jodsäure leicht angreift. Die Analyse ergab etwa 1% Asche, welche aus Platin bestand. Der Graphit hielt keinen Wasserstoff eingeschlossen. Nach Ansicht des Verfassers wird die Erscheinung des Aufblähens durch eine geringe Gasentwicklung verursacht; beim Erhitzen wird nämlich, wie der Versuch zeigte, etwas Kohlensäure abgegeben, welche durch die Oxydation von geringen Mengen leicht angreifbaren, amorphen Kohlenstoffes herrühren dürfte. *Rich. Jos. Meyer.*

Analyse von Diamantasche, von H. MOISSAN. (*Compt. rend.* 116, 458—460.)

Verfasser analysierte verschiedene Aschenproben von Diamanten auf mikroskopischem Wege. Sämtliche Aschen enthielten zum größeren Teile Eisen, mit Ausnahme einer Varietät von grüner Färbung, welche vollständig eisenfrei war. Außerdem konnte in allen Proben die Anwesenheit von Silicium, in der Mehrzahl auch Calcium konstatiert werden. *Rich. Jos. Meyer.*

Über einige neue Eigenschaften des Diamanten, von H. MOISSAN. (*Compt. rend.* 116, 460—463.)

Die Verbrennungstemperatur des Diamanten wurde bei verschiedenen Proben wechselnd gefunden; sie schwankt zwischen 760 und 875°. Im allgemeinen liegt sie desto höher, je härter der Diamant ist. Wasserstoff ist bei 1200° ohne Einwirkung, ebenso Chlorgas und Fluorwasserstoff. Schwefeldampf reagiert zwischen 900 und 1000° unter Bildung von Schwefelkohlenstoff. Natriumdampf wirkt bei 600° nicht ein; geschmolzenes Eisen und Platin nehmen Kohlenstoff auf; Kaliumbisulfat, Alkalisulfate und Calciumsulfat verhalten sich indifferent. Die Einwirkung oxydierender Agentien ist von BERTHELOT, DITTE und DAMOUR schon früher eingehend studiert worden. Geschmolzene Alkalikarbonate bilden leicht Kohlenoxyd und Kohlensäure; durch Prüfung des Gasgemisches liefs sich feststellen, dafs die untersuchte Diamantprobe weder Wasserstoff noch Kohlenwasserstoff enthielt. *Rich. Jos. Meyer.*

Die Hydrate der Chlorwasserstoffsäure, von SPENCER UMPREVILLE PICKERING.
(*Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 277—284.)

Spezifische Gewichtsbestimmungen von Chlorwasserstofflösungen wiesen auf die Existenz eines Trihydrats hin; dasselbe liefs sich auch krystallisiert erhalten durch Wasserzusatz zu dem schon von PIERRE und PUCHOT erhaltenen Dihydrat, bis der Gefrierpunkt auf —27° gesunken war, und Abkühlen auf —80°. Gefrierpunktsbestimmungen von Chlorwasserstofflösungen machen die Existenz eines Hexa-, Okto- und Dekahydrats wahrscheinlich. *Moraht.*

Über die Dissoziation des Chlornatriums, wenn es bei Gegenwart einer porösen Thonzelle erhitzt wird, von DE SANDERVAL. (*Compt. rend.* 116, 641.)

Erhitzt man eine poröse Thonzelle in einer äußeren Atmosphäre von Chlornatriumdampf und trockener Luft, so füllt sich die Thonzelle mit Chlorgas, während der Chlornatriumdampf nur ganz geringe Mengen freien Chlors enthält. Diese Erscheinung, welche schon früher beobachtet wurde, beruht auf einer chemischen Einwirkung der Kieselsäure des Thons auf das Chlornatrium. Es wird ein Apparat beschrieben, mit Hilfe dessen sich der Vorgang sehr schön verfolgen läßt.

Rich. Jos. Meyer.

Kalium-Astrakanit, ein neues Doppelsalz von Kalium- und Magnesiumsulfat, von J. K. VAN DER HEIDE. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 414.)

Aus wässriger Lösung von K_2SO_4 und $MgSO_4$ bildet sich bei 100° die Verbindung $MgSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 4H_2O$ in Tafeln, welche dem als Astrakanit bekannten Natriumdoppelsalz entspricht und deshalb Kalium-Astrakanit genannt werden mag.

Moraht.

Zum Atomgewicht des Bors, von E. RIMBACH. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 164—171 und *Mitteil. a. d. Sitzungsber. d. Kgl. Preufs. Akad. d. Wissensch.* [1892] 491—497.)

Da freie Borsäure Methylorange nicht verändert, bestimmte Verfasser den Natrongehalt im ganz reinen Borax durch Titration mit Salzsäure mit Hilfe jenes Indikators und fand als Atomgewicht des Bors $B=10.945$ ($O=16$, $H=1.0032$).

Moraht.

Über die Einwirkung lufthaltigen Wassers auf Aluminium, von F. MYLIUS und F. ROSE. (*Zeitschr. f. Instr.-Kunde* 77—82.)

Danach tritt bei der Berührung von Aluminium, Wasser und Luft bei gewöhnlicher Temperatur stets eine kleine Menge Wasserstoffsuperoxyd auf, welche mit der Dauer der Berührung bis zu einem längere Zeit konstanten Maximum anwächst. Die Anwesenheit von Eisen vermindert die Menge des gebildeten Wasserstoffsuperoxydes sehr stark. Schwaches Aluminiumamalgam bildet, mit Wasser geschüttelt, schon nach wenigen Sekunden nachweisbare Mengen von Wasserstoffsuperoxyd. Doch verschwindet das letztere nach einigen Minuten vollständig.

Hofmann.

Untersuchungen über das Samarium, von LECOQ DE BOISBAUDRAN. (*Compt. rend.* 116, 611—613.)

Spektroskopische Untersuchung der aus Samariumerde durch Fällung mit Oxalsäure erhaltenen Fraktionen. Vgl. *Compt. rend.* 115, 575.

Rich. Jos. Meyer.

Untersuchungen über das Thallium. Neue Bestimmung des Atomgewichts, von CH. LEPIERRE. (*Bull. soc. chim.* [3] 9, (1893) 166—169.)

Das Atomgewicht des Thalliums wurde auf vier verschiedenen Wegen ermittelt: a) durch Elektrolyse von Thalliumoxydulsulfat, b) durch Überführung von Tl_2O_3 in $TlSO_4$ und Elektrolyse der Sulfatlösung, c) durch Überführung von Oxydulsalzen in Tl_2O_3 mittelst der Kalischmelze, d) durch Reduktion von Tl_2O_3 mittelst Wasserstoff. Das Mittel aus 11 Atomgewichtsbestimmungen war 203.62 (nach L. MEYER und SEUBERT: 203.7).

Rich. Jos. Meyer.

Über Kalium- und Ammoniumtetrachromate, von G. WYROUBOFF. (*Bull. soc. chim.* 9 [1893] 153.)

Verfasser nimmt bezüglich der Darstellung obiger Salze die Priorität für sich in Anspruch. Vgl. SCHMIDT, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 25, 2917 und *Bull. soc. franc. de Min.* 4, 17.

Rich. Jos. Meyer.

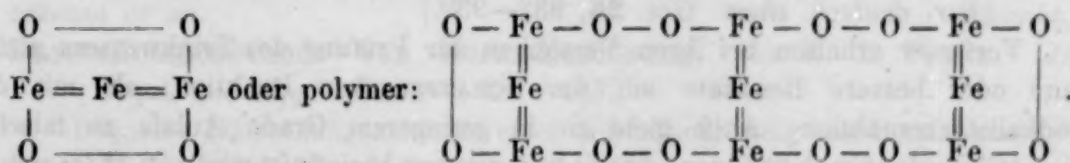
Über Permolybdänsäure und die Permolybdate, von E. PÉCHARD. (*Ann. Chim. Phys.* [6] 28 [1893], 537—565.)

Die meisten Resultate dieser zusammenfassenden Abhandlung sind bereits der Gegenstand früherer Veröffentlichungen des Verfassers gewesen. Zu dem in dieser Zeitschr. 2, 111, 265, 268 Mitgeteilten ist einiges nachzutragen: Nur die sauren Molybdate geben mit Wasserstoffsuperoxyd die gelbe Lösung der Permolybdate; die neutralen Alkalimolybdate, welche alkalisch reagieren, werden zwar durch konzentriertere Lösungen von Wasserstoffsuperoxyd momentan oxydiert, das gebildete Permolybdat zersetzt sich aber nach kurzer Zeit unter Sauerstoffentwicklung. Die Molybdänbestimmung in den Permolybdaten wurde allgemein in der Weise ausgeführt, daß man über die zur Rotglut erhitzte Substanz gasförmige Salzsäure leitete, das gebildete Oxychlorid $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{HCl}$ in Wasser auffing und nach dem Verdampfen der Lösung die zurückbleibende Molybdänsäure wog. Die Molybdänoxyde MoO_3 und Mo_2O_5 gehen mit Wasserstoffsuperoxyd ebenfalls in Permolybdänsäure über. Mit verdünnter Salzsäure entwickelt eine Permolybdatlösung Chlor, woraus man schließen darf, daß in der Permolybdänsäure wirklich eine oxydierte Molybdänsäure (analog der Übermangansäure) vorliegt und nicht eine molekulare Verbindung aus Molybdänsäure und Wasserstoffsuperoxyd, wie z. B. CAMMERER angenommen hat. (*Chem.-Zt.* [1891] 957.) Die Arbeit enthält eine ausführliche Beschreibung der freien Säure und ihrer Salze, sowie eine kolorimetrische Studie über dieselben. Zum Nachweis für Wasserstoffsuperoxyd eignet sich das von DENIGÈS empfohlene Reagens — eine mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung von Alkalimolybdat — bei weitem besser, als das Reagens von CRISMER, welcher die Schwefelsäure durch Citronensäure ersetzt.

Rich. Jos. Meyer.

Die Konstitution magnetischer Oxyde, von STEPHEN H. EMMENS. (*Journ. Anal. and Appl. Chem.* 6, 583—588.)

Verfasser verwirft für Magnetit die Formel $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ und hält ihn für eine Verbindung vierwertigen Eisens mit zweiwertigem Sauerstoff:



EMMENS erklärt die magnetischen Eigenschaften durch das in den Oxyden enthaltene unoxydierte Eisen.

Moraht.

Über eine Reaktion der Kupferoxydsalze, von E. LENOBLE. (*Bull. soc. chim.* 9 [1893], 137—138.)

Versetzt man die Lösung eines Kupferoxydsalzes mit einer Lösung von Quecksilberjodid-Jodkalium, so scheidet sich ein lebhaft roter Niederschlag aus, während Jod in Freiheit gesetzt wird; ersterer ist nicht etwa ein Gemisch von Kupferjodür und Quecksilberjodid, sondern ein Doppelsalz der Zusammensetzung $\text{Cu}_2\text{J}_2 \cdot \text{HgJ}_2$: — $2\text{CuSO}_4 + 2\text{HJ}_2 \cdot 2\text{KJ} = \text{Cu}_2\text{J}_2 \cdot \text{HgJ}_2 + 2\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{J}_2$. — Die

Zusammensetzung dieses Körpers scheint aber nicht konstant zu sein, sondern mit der Konzentration der Reagentien und wahrscheinlich auch mit der Zusammensetzung des Quecksilberjodidjodkaliums (?) zu wechseln. *Rich. Jos. Meyer.*

Analytische und angewandte Chemie.

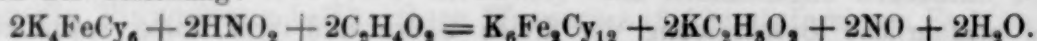
Die ersten Anfänge der Lötrohranalyse, von JOHN LANDAUER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 898—908.)

Verfasser giebt eine möglichst durch Schriften und Briefe bewiesene geschichtliche Entwicklung der Lötrohranalyse und tritt gegenüber den Behauptungen von ROSS in seinem Buche „*The blow-pipe in Chemistry and Mineralogy*“, wonach BERGMANN und BERZELIUS geistigen Diebstahl an ihren Vorgängern (namentlich ANTON und ANDREAS V. SCHWAB, alias SCHWAB, BERZELIUS' Lehrer GAHN u. a.) verübt hätten, nicht nur aufs energischste entgegen, sondern widerlegt auch solche Verunglimpfungen großer Chemiker auf Grund authentischer Citate etc. aufs glänzendste. Zum Schlusse stellt er fest, es sei SCHEELES Verdienst, den Unterschied zwischen Oxydations- und Reduktions-Flamme zuerst erkannt und benutzt zu haben.

Moraht.

Über eine wenig bekannte Reaktion auf Nitrite und ihre Anwendungen, von CH. M. V. DEVENTER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 589—593.)

Die von SCHÄFFER 1851 beschriebene Reaktion, daß eine sehr verdünnte Kaliumnitritlösung mit etwas Ferrocyankalium und Essigsäure eine intensive Gelbfärbung giebt, beruht auf der Oxydation von gelbem zu rotem Blutlaugensalz nach der Gleichung:



Da die Reaktion auch in der Kälte glatt verläuft, eignet sie sich zur Darstellung reinen Stickoxyds, sowie, da Nitrate ohne Einfluß sind, vortrefflich zum qualitativen Nachweis von Nitriten neben Nitraten. Die Reaktion gestattet auch durch Messen des gebildeten Stickoxydes unter Anwendung einer geeigneten Korrektur für die Löslichkeit dieses Gases (5 Volumprocente) beim Arbeiten mit nicht zu verdünnten Lösungen eine bequeme quantitative Bestimmung von Nitriten.

Moraht.

Über die Anwendung der SCHÄFFERSchen Nitritreaktion auf die Untersuchung des Trinkwassers, von CH. M. VAN DEVENTER u. B. H. JÜRGENS. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 932—939.)

Verfasser erhalten bei ihren Versuchen zur Prüfung des Trinkwassers gleich gute oder bessere Resultate mit der SCHÄFFERSchen Reaktion, als mit der Jodkalistärkereaktion. Auch giebt sie in geringerem Grade Anlaß zu falscher Beurteilung der Erscheinungen, da sie weit weniger beeinflusst wird von Wasserstoff-superoxyd, sowie von gelöster und atmosphärischer Luft, endlich auch von organischen Substanzen. Zu empfehlen ist das Arbeiten mit großen Mengen Wasser bei sorgfältiger Luftabspernung; Kontrollversuche mit reinem Wasser sind nie zu unterlassen.

Moraht.

Berichtigung zur Mitteilung über die gasometrische Bestimmung von Nitriten mittelst der SCHÄFFERSchen Reaktion, von CH. M. VAN DEVENTER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 958.)

Infolge eines später bemerkten Fehlers an einer der benutzten Pipetten ist die früher (siehe oben) angegebene Korrektur für die Löslichkeit des Stickoxydes

von 5 Volumprozenten unrichtig; dieselbe muß zu drei Prozent der Flüssigkeitsmenge angenommen werden. *Moraht.*

SCHÜRMANN'S Reaktionen, von WATSON SMITH. (*Journ. soc. chem. ind.* 11 [1892] (869—771.)

Verfasser sucht die Beobachtungen SCHÜRMANN'S (siehe *Lieb. Ann.* 249, 326—350) über die Verwandtschaft der Schwermetalle zu Schwefel für analytische und technische Zwecke zu verwerten. Er zersetzt Bleiglanz durch eine Lösung von Kupferacetat im Druckrohr bei 130° und studiert die Einwirkung von Kupfersulfat auf CoS, NiS, MnS, As₂S₃ von PbCl₂ auf As₂S₃, von CuCl₂ auf Sb₂S₃ von ZnCl₂ auf As₂S₃ und von SbCl₃ auf As₂S₃. Endlich giebt Verfasser noch einige thermochemische Notizen zu SCHÜRMANN'S Beobachtungen. *Rosenheim.*

Einzelheiten über die Wechselwirkung von Kaliumpermanganat und Schwefelsäure, von F. A. GOOCH und E. W. DANNER. (*Amer. J. Science (Sül.)* [3] 44, 301—310.)

Beim Vermischen von Kaliumpermanganatlösung und Schwefelsäure tritt teilweise Reduktion des ersteren ein, deren Grad mit der Stärke der Säure, der Temperatur und der Einwirkungsdauer wächst. Bei Gegenwart von weniger als 50 % Säure (1:1) wird zunächst Sauerstoff in Freiheit gesetzt; später bildet sich ein Niederschlag von höheren Oxyden des Mangans, oder letzteres bleibt als Manganisulfat in Lösung. — Die BRAUNER'Schen Titrationsmethoden von telluriger Säure in alkalischer und saurer Lösung besitzen gleiche Genauigkeit.

Moraht.

Borax als Grundlage der Alkalimetrie, von E. RIMBACH. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 171.)

Infolge der genauen Resultate in vorstehender Arbeit schlägt Verfasser vor, zur Gehaltsbestimmung titrierter Säuren krystallisierten Borax anstatt kohlen-sauren Natrons zu verwenden; dadurch vermeidet man etwaige Fehler durch zu starkes (Bildung von Na₂O), oder zu schwaches (unvollständige Zersetzung) Glühen des Bikarbonats.

Moraht.

Bemerkung über Normal-Boraxlösung, von THEOD. SALZER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 430.)

Verfasser bringt in Erinnerung, daß er schon 1856/57 in einem Schreiben an MOHR Borax als Grundlage der Alkalimetrie empfahl (MOHR, *Lehrbuch der Titrimethode* 2. Aufl.). Den Vorzug von Methylorange vor Lackmus als Indikator erkennt er an.

Moraht.

Darstellungsmethode von Normaljodlösung, von H. L. PAYNE. (*Journ. Anal. and Appl. Chem.* 6, 481—483.)

Bequeme Darstellungsmethode einer Normaljodlösung aus Permanganatlösung von bekanntem Gehalt und Jodkalium bei Gegenwart von Schwefelsäure gemäß der Gleichung: $K_2Mn_2O_8 + 10KJ = 10J + 2MnO + 6K_2O$.

Moraht.

Bestimmung der Salze des Eisens auf jodometrischem Wege mit Anwendung der Methode zur Bestimmung des Eisens in Mineralien, von E. NIHOUL. (*Revue univers. des Mines* 21, 58, 1893.)

Die Methode gründet sich auf die Gleichung: $FeCl^3 + KJ = FeCl^2 + KCl + J$. Man kocht in einem Fraktionierkolben die Substanz mit Salzsäure und Jodkalium unter Anwendung eines CO₂-Stromes. Des sublimierte Jod wird in einer VOLHARD'Schen Vorlage aufgefangen und mit Natriumthiosulfat titriert. Noch besser verwendet man Jodwasserstoffsäure und leitet zur Vertreibung der letzten

Spuren von Jod zum Schlusse einen Wasserdampfstrom ein. Doch ist das letztere Verfahren nur statthaft, wenn alles Eisen in der dreiwertigen Form vorliegt.

Hofmann.

Volumetrische Methode zur Bestimmung von Blei, von F. C. KNIGHT. (*Journ. Anal. and Appl. Chem.* 6, 613—621.)

Die Methode beruht auf Überführung des Bleis in Oxalat, Zersetzen des ausgewaschenen Niederschlages mit Schwefelsäure und Titrieren der entstandenen freien Oxalsäure mit Normalpermanganat; sie ist für die Technik genau genug, auch bei Gegenwart von reichlich Wismut und Antimon und etwas Kieselsäure.

Moraht.

Technische Bestimmung von Blei, von ALBERT H. LOW. (*Journ. Anal. and Appl. Chem.* 6, 664—666.)

Überführen des Bleis in Sulfat, Lösen des gewaschenen Niederschlags in heißer Chlorammonlösung, Reduktion mit reinem Aluminium und Wägen des entstandenen, gewaschenen und getrockneten Bleimetalls. Dasselbe ist frei von Ag, Au, Cu, Sb, Bi, As etc.

Moraht.

Technische Bestimmung von Mangan in Erzen, von ALBERT H. LOW. (*Journ. Anal. and Appl. Chem.* 6, 663—664.)

Das Erz wird in Säuren gelöst, die Lösung mit überschüssigem ZnO neutralisiert, mit konzentriertem Bromwasser versetzt, gekocht und filtriert. Der ausgewaschene Niederschlag von MnO₂ wird in Schwefelsäure suspendiert, in bekannten Mengen Normaloxalsäure gelöst und der Überschuss der letzteren mit Permanganat zurücktitriert.

Moraht.

Bestimmung von Chrom als Chromsäure, von M. A. PERRAULT. (*Stahl u. Eisen* 13, 247.)

Die Reaktion beruht auf der Blaufärbung der Chromsäure in Berührung mit Wasserstoffsuperoxyd. Das in Chromat übergeführte Chrom soll mit Wasserstoffsuperoxyd titriert werden, bis keine Blaufärbung mehr hervorgerufen wird.

Vergl. *Mon. scient.* (1892) 722.

Rosenheim.

Zur Bestimmung von Schwefel in Eisen, von H. L. PAYNE. (*Stahl u. Eisen* 13, 247.)

Kurze Notiz zur jodometrischen Bestimmung des als Schwefelwasserstoff ausgetriebenen Schwefels.

Rosenheim.

Über die Anwendung von Blei in der chemischen Industrie, von J. R. CARULLA. (*Journ. soc. chem. ind.* 12 [1893], 15—20.)

Im Anschluß an die Arbeit von LUNGE und SCHMIDT (vergl. *diese Zeitschr.* 3, 338—339) giebt Verfasser eine eingehende Darlegung der Bedeutung der Bleigefäße für die chemische Technik.

Rosenheim.

Eine moderne Anlage zur Fällung des Goldes aus Goldchloridlösung mittelst schwefliger Säure und Schwefelwasserstoffes, von W. LANGHUTH. (*Österr. Zeitschr. Berg- u. Hüttenwes.* [1893] 148—150.)

Die Reduktion von Eisenoxydlösungen und die Aufschliessung von geglühtem Eisenoxyd, von L. STORCH. (*Ber. österr. chem. Ges.* 15, 9—13.)

Verfasser prüft die gewöhnlich zur Reduktion von Eisenoxyd bei der Permanganattitration angewandten Methoden, findet die Reduktion durch Zink und Schwefelsäure unbefriedigend und schlägt statt dessen vor, die Reduktion durch Kupferspäne zu bewirken. Er versucht, geglühtes Eisenoxyd durch Metaphosphat

oder Borax aufzuschliessen, hält aber den Aufschluss durch 40%ige Schwefelsäure als am meisten zweckentsprechend. *Rosenheim.*

Die Bedeutung des Magnesits für die basische Ausfütterung von Flusseisenöfen, von H. WEDDING. (*Stahl u. Eisen* 13, 279—286.)

Über die Darstellung von Thonerde in der Industrie, von A. DITTE. (*Compt. rend.* 116, 509—510.) *Rich. Jos. Meyer.*

Natürliche Sodalager bei Laramie Wyoming, von H. PEMBERTON und G. P. TUCKER. (*Journ. Frankl. Inst.* 135, 52—57.)

Reichliches Vorkommen eisen- und säurefreien Glaubersalzes, das sich besonders zur Glasindustrie eignet. *Moraht.*

Die Gewinnung von Salpeter und Jod in Nord-Chile, von J. BUCHANAN. (*Journ. soc. chem. ind.* 12 [1893], 128—130.)

Über die Rolle des Chlorcalciums im WELDON-Prozess, von G. LUNGE. (*Journ. soc. chem. ind.* 11 [1892], 882—884.)

Vergl. diese Zeitschr. 3, 240.

Rosenheim.

Analyse einer Kruste, die sich bei der Natriumbikarbonat-Industrie durch den Ammoniak-Soda-Prozess gebildet hatte, von J. D. PENNOCK. (*Journ. Anal. and Appl. Chem.* 6, 621—625.)

Die Analyse solcher Krusten ergab einmal annähernd die Formel $\text{MgCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaCl}$, in anderen Fällen annähernd $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$. *Moraht.*

Alkalische Salze in den Wässern von Steinkohlenbergwerken, von L. DE KONINCK. (*Ann. soc. geolog. Belg.* 6, 53—56.)

Verfasser macht auf den beträchtlichen Gehalt an Natriumbikarbonat in den Wässern der Steinkohlendistrikte aufmerksam. *Hofmann.*

Schwefel in Kohle und Coaks. Resultate nach ESCHKAS und HUNDESHAGENS Methode, von JOS. O. HANDY. (*Journ. Anal. and Appl. Chem.* 6, 611—612.)

Beide Methoden sind in Bezug auf Genauigkeit und Zeitdauer gleichwertig. *Moraht.*

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der österreichischen Alpin-Montan-Gesellschaft in Neuberg, von H. v. JÜPTNER. (*Österr. Zeitschr. Berg- u. Hüttenwes.* [1893] 96—100, 110—112.)

1. Eine neue Methode zur Ermittlung der Brennstoffzusammensetzung im Großen. 2. Bestimmung des Aluminiums im Ferroaluminium. *Rosenheim.*

Eine Vereinfachung bei der fraktionierten Destillation, von A. TIGERSTEDT. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 172.)

Um das Gewicht der zwischen den einzelnen Temperaturen bei fraktionierter Destillation übergehenden Destillate zu erfahren, wird als Stativ für die Vorlage eine Briefwaage benutzt, welche jenes Gewicht direkt anzeigt. *Moraht.*

Eine neue Form des Quecksilberbarometers, von L. WEBER in Kiel. (*Zeitschr. Instr.-Kunde* 13, 63—64.)

Eine einfache Form des Luftthermometers, von M. KOPPE. (*Zeitschr. physik.-chem. Unterricht* 6, 127—129.)

Über ein Hilfsinstrument zur Bestimmung der Korrektur für den herausragenden Faden beim Thermometer, von A. MAHLKE. (*Zeitschr. Instr.-Kunde* 13, 58—62.)

Zugleich mit dem Thermometer wird ein teilweise mit Quecksilber gefülltes einfaches Rohr in das Bad getaucht, so dass die darin enthaltene Quecksilbersäule um dasselbe Stück hervorragt, wie der Faden des Thermometers. Das

Rohr ist mit einer Temperaturteilung versehen, die bei völligem Eintauchen in Temperaturbäder hergestellt worden ist. Die Korrektur für den herausragenden Faden ist gegeben durch die Differenz der Ablesungen am Thermometer und am Rohr, multipliziert mit dem Verhältnisse der Gradlänge am Rohr zu derjenigen am Thermometer.

Hofmann.

Die Bestimmung des Fluors in Pflanzenaschen, von H. Ost. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 151—154.)

Da die Bestimmung von Fluor in Pflanzenaschen als Fluorcalcium oder Fluorsilicium unmöglich ist, wurde dasselbe nach Entfernung der Kieselsäure nach der BERZELIUS-ROSESCHEN Methode durch Ätzung gewogener Glasplättchen und deren Gewichtsverlust bestimmt. Vorversuche hatten ergeben, daß 1 mg als CaF_2 abgewogenes Fluor einen Gewichtsverlust der Platten von 0.8—0.9 mg bewirkten; die Untersuchung verschiedener Aschenproben von ganz gesunden Pflanzen ergab stets einen Gehalt von etwa 0.1% Fluor. 1—2 mg zugesetztes Fluor lassen sich sicher nachweisen; je 1 mg Fluor der Asche giebt nach dem Aufschließen etwa 0.5—0.6 mg Ätzverlust. Doch erfordert die Methode eine geübte Hand wegen der Schwierigkeit, alle Kieselsäure zu entfernen, und des großen Einflusses etwa zurückbleibender Spuren derselben.

Morav.

Über den Phosphor im Moorboden, von M. SCHMÖGER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 386—394.)

Aus dem rohen Moorboden läßt sich durch Mineralsäuren nur etwa die Hälfte des darin vorhandenen Phosphors als Phosphorsäure entziehen, die Gesamtmenge erst aus dem veraschten Moorboden. Der bei 140—160° 12 Stunden lang mit überhitzten Wasserdämpfen gedämpfte Moorboden giebt jedoch auch unverascht an kalte 12%ige Salzsäure allen Phosphor ab. Der festgehaltene Phosphor des rohen Moores liegt also wahrscheinlich in Form von Nukleinen vor; Lecithin wurde als nicht vorhanden erwiesen.

Morav.

Kolorimetrische Bestimmung kleiner Mengen von Uran in Mineralen, von ARTURO BRUTTINI. (*Gazz. chim.* 3, 251 [1893])

Die Methode gründet sich auf die Reaktion, welche bei Zusatz einer Kaliumferrocyanidlösung zur Lösung eines Uransalzes stattfindet. Bei sehr geringem Gehalt an Uransalz entsteht eine rote Färbung, bei größerer Konzentration ein braunroter Niederschlag. Die Färbung ist noch deutlich bei einem Gehalt von 0.00001 g Uran auf 1 ccm Lösung. Die Trennungsmethode gründet sich auf das Verhalten des Urans, durch Ammoniumsulfhydrat bei Gegenwart von Ammoniumkarbonat nicht auszufallen, während alle anderen Metalle als Karbonate, Hydroxyde oder Sulfide gefällt werden. Das Uran wird in Form von Nitrat bestimmt. Die Zeichnung eines vom Verfasser konstruierten Kolorimeters, sowie näheres über die Trennungsmethode siehe im Original.

Sertorius.

Mineralogie und Krystallographie.

Thalliumsilbernitrat als schwere Schmelze zu Mineraltrennungen, von J. W. RETGERS. (*Neues Jahrbuch Min. Geol.* 1893, 1, 90—94.)

Der niedrige Schmelzpunkt (75°), sowie das hohe spezifische Gewicht (ungefähr 5.0) dieses Doppelsalzes machen dasselbe sehr geeignet zur Trennung verschieden schwerer Mineralpartikel. Zudem besitzt der Körper die Fähigkeit,

im geschmolzenen Zustande sich mit seiner heißen konzentrierten, wässerigen Lösung ohne Trübung zu mischen. Es lassen sich leicht Mischungen von $\text{TiAg}(\text{NO}_3)_2$ mit H_2O herstellen von beliebiger Dichte. *Hofmann.*

Phosphorsäure im Beryll, von FRANKLIN C. ROBINSON. (*Journ. Anal. and Appl. Chem.* 6, 510—511.)

Fast alle Beryllarten enthalten Phosphorsäure (bis 2.73%). *Moraht.*

Über einige bemerkenswerte Mineralvorkommnisse in den Salzlagern von Westeregeln, von A. NAUPERT und W. WENSE. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 873—875.)

In obigen Salzlagern kommt nicht nur das von VAN DER HEIDE (s. *diese Zeitschr.* 4, 316) beschriebene Doppelsalz $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ natürlich vor, sondern außerdem ein Magnesiumsulfoborit von der Zusammensetzung $3\text{MgSO}_4 \cdot 2\text{Mg}_3\text{B}_4\text{O}_{10} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, sowie Cölestin und Kieserit. *Moraht.*

Analyse einiger Kalksteine von Maine, von FRANKLIN C. ROBINSON. (*Journ. Anal. and Appl. Chem.* 6, 509—510.)

Die sogenannten „harten Steine“ sind kieselreicher, als die „weichen“.

Moraht.

„Anglesit“, vereint mit Boléit vorkommend, von F. A. GENTH. (*Amer. J. science [Sill.]* [3] 45, 32—33.)

Der das Mineral Boléit begleitende „Anglesit“ hat die Formel $2\text{PbSO}_4 + \text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Es ist eine pseudomorphe Form von $2\text{PbSO}_4 + \text{CaSO}_4$, welches letzteres unter Gipsbildung Wasser aufgenommen hat. *Moraht.*

Datolith von Loughboro, Ontario, von L. V. PRISON. (*Amer. J. science [Sill.]* [3] 45, 100—102.)

Messung eines amerikanischen Datolithkrystalls von fast der Größe der bei Baveno in Italien gefundenen Exemplare. *Moraht.*

Stannit und einige seiner Umwandlungsprodukte von den Black Hills, S. D., von WM. P. HEADDEN. (*Amer. J. science [Sill.]* [3] 45, 105—110.)

Genauere Analysen obigen Stannits und einiger Umsetzungsprodukte, ohne daß Verfasser zu einfachen Formeln gelangte. *Moraht.*

Die Konstitution von Nickel-, Ferro-, Pyrorthit, von S. H. EMMENS. (*Journ. Amer. chem. soc.* 14, 369—375.)

Die wichtigste Schlussfolgerung der Arbeit lautet: Das Nickel ist möglicherweise ein wesentlicher Bestandteil der Gangart, und nicht ein Komponent des Pyrrhotits. *Moraht.*

Das Vorkommen der Eisenerze Hämatit und Martit in Mexiko, von ROBERT T. HILL, **nebst Bemerkungen über die begleitenden vulkanischen Gesteine**, von WHITMAN CROSS. (*Amer. J. science [Sill.]* [3] 45, 111—120.)

Mexiko ist sehr reich an wertvollen, schwefel- und titanfreien Eisenoxyd-erzen, die in der Eisenproduktion der Zukunft sicher eine Rolle spielen werden.

Moraht.

Chemische Untersuchung des Meteoriten von Großliebenthal, von P. MELIKOFF und CH. SCHWALBE. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 234—241.)

Eine genaue Analyse des im November 1881 unweit Odessa gefallenen Meteoriten ergab, daß derselbe zu 58.72% durch Salzsäure zersetzbar (Teil A), zu 41.18% unzersetzbar (Teil B) war. A bestand zu 6.73% (des ganzen Meteoriten) aus Fe_7S_8 und 8.16% $\text{Fe}_{11}\text{Ni}_2$, sonst aus Olivin von der Zusammen-

setzung $\{3(\text{MgO})_2\text{SiO}_2\}$, worin MgO zum Teil durch CaO und FeO durch MnO ersetzt ist. Teil B bestand zu 12.82% (des ganzen Meteoriten) aus einem Trisilikat, und zwar Albit von der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ (Na_2O zum Teil durch K_2O ersetzt), sonst aus dem Bisilikat Broncit von der Zusammensetzung $10\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$, $3\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$, worin MgO zum Teil durch CaO und FeO durch MnO ersetzt ist. Bemerkenswert ist das Vorhandensein von Trisilikat, nickelreichem Nickeisen, Schwefeleisen und Chromeisenstein. Zusammensetzung des Meteoriten:

		Hygroskopisches Wasser	0.10
40.30 %	Silikatmasse 82.99 %	SiO_2	39.57
Olivin		MgO	22.97
		CaO	2.28
26.87 %		FeO	13.44
Broncit		MnO	0.53
		Al_2O_3	2.45
12.82 %		Na_2O	1.30
Albit		K_2O	0.45
		Schwefeleisen, Fe_7S_8	6.73
		Nickeisen, $\text{Fe}_{11}\text{Ni}_2$ (Spuren von Co)	8.16
		Chromeisenstein, FeCr_2O_4	1.30
16.46 %		Phosphor	0.02
		Phosphorsäure, P_2O_5	0.21
		Chlor	0.04
		Cr und Metalle, die sich durch H_2S ausscheiden ..	Spuren
			99.35

Moraht.

Über quecksilberhaltige Goldkrystalle.

Von

THEODOR WILM.

Löst man unter Wasser befindliches Gold, sei es in Form kleiner Reguli oder feiner Körnchen, oder als feines Pulver, wie es z. B. durch Eisenvitriol aus seinen Lösungen gefällt wird, in so viel Quecksilber auf, daß das entstandene Amalgam noch leichtflüssig ist, erwärmt einige Zeit auf dem Wasserbade und behandelt darauf das Amalgam so lange mit starker Salpetersäure, als beim Kochen mit derselben noch eine lösende Einwirkung zu merken ist, so erhält man das Gold zumeist als zusammenbackenden, leberbraun bis gelbbraun gefärbten Kuchen zurück, der sich mit Hülfe eines Glasstabes leicht in ein feinkörniges Pulver zerteilen läßt, welches aber auch, unter dem Mikroskop betrachtet, kaum deutliche krystallinische Struktur zeigt. In dieser Form enthält das Gold noch wechselnde Mengen von Quecksilber, von denen es sich nur durch Glühen, nicht aber, wie es scheint, durch weiteres Auskochen mit frischen Quantitäten Säure vollkommen befreien läßt.

Ganz anders gestaltet sich das Resultat, wenn man unter denselben Bedingungen statt gewöhnlichen Quecksilbers ein schwaches, also noch flüssiges Natriumamalgam anwendet. Je nach dem Gehalt desselben an Natrium und je nach dem Grade der Zerteilung des Goldes erhält man nach Auflösen des Quecksilbers in starker Salpetersäure und nach wiederholtem Auskochen des rückständigen Goldes mit frischen Mengen der Säure das Gold ebenfalls noch quecksilberhaltig, aber in mehr oder weniger großen und deutlich ausgebildeten, stark glänzenden Krystallen, welche Nadeln oder Säulen oft von 2—3 mm Länge darstellen und, infolge gegenseitiger Durchwachsung oft sternförmig gruppiert, in ihrem Habitus vollkommen monoklinischen Prismen gleichen und an ihren Enden hie und da wohlausgebildete schiefe Abstumpfungen aufweisen. In folgendem sei es mir vergönnt, in kurzem die freilich recht unvollständigen Resultate einiger Versuche anzuführen, welche die Bedingungen zur Gewinnung möglichst großer und gut ausgebildeter Krystalle feststellen sollten, deren

weiteren Verfolg ich aber wegen Krankheit zu unterbrechen gezwungen war. Übrigens haben die bisher erlangten Resultate, soweit sie nur auf die Thatsache der Entstehung von quecksilberhaltigen Goldkrystallen Bezug haben, vorwiegend krystallographisches Interesse; über eine andere in chemischer Beziehung weit interessantere Beobachtung, welche während dieser Versuche gemacht worden war, soll am Schlusse dieser Notiz ausführlicher berichtet werden.

Das zu den Versuchen dienende Gold war zumeist in der bekannten Form angewandt, wie es durch eine Lösung von Eisenvitriol aus einer kalten, stark verdünnten Goldchloridlösung bei Gegenwart von überschüssiger Säure als feines braunes Pulver gefällt wird. Da das so niedergeschlagene Metall große Mengen von Eisen außerordentlich hartnäckig zurückhält, so wurde die zuerst mit Wasser ausgewaschene Fällung so lange mit stets frischen Mengen von konzentrierter Salzsäure ausgekocht, bis letztere sich nach längerem Kochen mit dem Golde auch nicht im mindesten färbte; das darauf mit kochendem Wasser ausgewaschene Metallpulver ist dann vollkommen rein.

Die Versuche geschahen in folgender Weise:

Das in einem Bechergläschen befindliche, mit einer etwa zwei Finger dicken Schicht destillierten Wassers bedeckte Goldpulver wurde mit einer verhältnismäßig großen Menge flüssigen Natriumamalgams versetzt, so daß das durch momentane Auflösung gebildete Goldamalgam noch vollkommen flüssig war; das Ganze blieb entweder einige Stunden unter häufigem Umschwenken bei gewöhnlicher Temperatur stehen, oder wurde hie und da kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. In letzterem Falle ist die Wasserstoffentwicklung eine intensivere, während sie bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich schwach ist und lange andauert; der große Metallpfropfen bedeckt sich auf der Oberfläche mit dunkelgrauen dendritischen Flecken, von denen aus das Wasserstoffgas in sehr feinen Bläschen moussierend aufsteigt. Über die dabei stattfindenden Farberscheinungen werde ich gegen Schluß näher berichten. Gleich nach erfolgter Auflösung des Goldes im Amalgam, sowie auch während der ganzen Dauer der langsamen Wasserzersetzung durch das Natriumamalgam läßt sich beim behutsamen Umrühren des Goldamalgams mit Hülfe eines Glasstabes sehr deutlich das Vorhandensein von körnerähnlichen, festen Teilen durchfühlen; es gelingt oft, solche krystallinisch feste Stückchen mit dem Ende des Glasstabes

aus der flüssigen Quecksilbermasse herauszudrücken. Von ihnen aus scheint hauptsächlich die Wasserstoffentwicklung auszugehen, und ihnen entsprechen auch die dendritischen Flecken auf der Oberfläche der flüssigen Metallmasse.

Sämtliche Proben von Goldamalgam, wie sie in einer Reihe von Versuchen, in denen bald der Gehalt des angewandten Natriumamalgams an Natrium, sowie dessen Menge im Verhältnis zum Gold, bald die Dauer der gegenseitigen Einwirkung der drei Metalle in Gegenwart von viel Wasser bei gewöhnlicher Temperatur oder unter Erwärmen auf dem Wasserbade u. s. w. variierten, wurden schliesslich von der alkalischen wässerigen Flüssigkeit getrennt, mit Wasser abgespült und behufs Auflösung allen Quecksilbers mit stets frischen Mengen starker Salpetersäure digeriert. In allen Fällen blieb das Gold in mehr oder weniger deutlich ausgebildeter krystallinischer Gestalt zurück, welche aber aus mir noch unbekannten Gründen in weitesten Grenzen schwankte, angefangen von selbst unter dem Mikroskope kaum deutlich wahrnehmbarem, körnig-krystallinischem Habitus, bis zu 2—3 mm langen, hellgelb glänzenden, wohlausgebildeten Säulen oder Nadeln. Soweit ich aus den bisher gewonnenen Resultaten von circa 12—15 Versuchen, auf deren nähere Beschreibung ich hier nicht eingehen kann, schliessen möchte, scheinen mir zur Erlangung möglichst grosser Krystalle von Gold folgende Bedingungen vorzugsweise eingehalten werden zu müssen: 1. Anwendung von recht schwachem flüssigen Natriumamalgam; 2. muss das Gold im Zustande möglichst feiner Zerteilung sein und in frisch dargestellter, noch feuchter Form verwandt werden, am besten, wie es durch Reduktion mittelst Eisenvitriol, oder durch Oxalsäure ausgeschieden wird; endlich scheint 3. ein längeres Stehenlassen der Mischung von Natriumamalgam, Gold und Wasser ungünstig auf das Resultat zu wirken, desgleichen wahrscheinlich auch eine längere gegenseitige Einwirkung jener drei Körper bei Erwärmung. Indessen sei gleich bemerkt, dass diese Schlussfolgerungen nur approximativen Wert haben, da eine weit grössere Zahl von vergleichenden Versuchen zur endgültigen Entscheidung der Frage notwendig ist.

Wie verschieden aber auch die Ergebnisse waren, in einer Beziehung hatten sämtliche auf eben geschilderte Weise gewonnenen Goldproben eine Eigenschaft miteinander gemein, nämlich diejenige, dass sie alle noch wechselnde Mengen von Quecksilber enthielten, von welchem sich das Gold unter den angegebenen Umständen nicht vollständig durch Auskochen mit starker Salpetersäure trennen lässt.

Doch auch in dieser Beziehung müßte durch fernere Versuche festgestellt werden, wieweit die Extraktion des Quecksilbers aus den Krystallen durch Kochen mit Salpetersäure getrieben werden kann, und unter welchen Umständen auf solche Art ein Goldamalgam von konstanter Zusammensetzung zu gewinnen wäre. Durch Glühen der Krystalle läßt sich alles noch darin befindliche Quecksilber vollständig verjagen; das Gold bleibt dann in Form eines etwas dunkler gefärbten, dem reinen Dukatengold ähnlichen, fest zusammenhängenden Kuchens zurück, in welchem sich übrigens die ursprüngliche krystallinische Textur vollkommen erhalten hat. Namentlich die größeren quecksilberhaltigen Goldkrystalle bleiben nach dem Ausglühen in genau derselben Krystallform nach; doch backen dann die einzelnen Krystalle ziemlich fest aneinander, so daß ein Zerteilen einer solchen, einem glänzenden unregelmäßigen Metallgewebe ähnlichen Masse nur durch Zerreißen oder Zerpflücken mit den Fingern möglich ist. Einige quantitative Bestimmungen des Quecksilbers in Krystallen verschiedener Darstellungen durch einfaches Glühen ergaben folgende Mengen: 9.71% Hg in besonders großen, schön ausgebildeten Krystallen, welche mit Hülfe von sehr schwachem Natriumamalgam erhalten waren, wobei die Dauer der Einwirkung des Wassers auf das Natriumgoldamalgam eine verhältnismäßig kurze war, obgleich auch während derselben eine kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt wurde. Ferner enthielt eine andere Probe von viel kleineren, aber doch sehr deutlichen Krystallen 11.45% Hg; hier war etwas konzentrierteres Natriumamalgam angewandt, und blieb das Gemisch ca. 20—24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so daß zuletzt eine Wasserstoffentwicklung kaum mehr zu erkennen und demnach kein Natriumamalgam vorhanden war. Da bekanntlich mit reinem Quecksilber unter den angeführten Bedingungen keine Krystalle von Gold nach dem Kochen des Amalgams mit Salpetersäure entstehen, so vermutete ich in diesem Falle ein ähnliches Resultat; dennoch blieb das Gold in hübschen Nadeln zurück. Endlich ergaben noch zwei andere Goldproben 9.67%, bezw. 5.45% Hg; beide waren nur pulverartig krystallinisch, besonders die letztere. Die Probe mit 9.67% Hg war ebenfalls mit ganz schwachem Natriumamalgam erhalten, während die mit 5.45% Hg mit Hülfe von konzentriertem, halbfestem Natriumamalgam dargestellt war.

Daß die Entfernung des Quecksilbers aus jenen Krystallen von Gold durch Glühen bis auf die letzten Spuren erfolgt, habe ich mich

durch einen besonderen quantitativen Versuch überzeugt. Eine solche vorher ausgeglühte und gewogene Menge von Goldkrystallen wurde wieder in Königswasser gelöst, mit Salzsäure zweimal zur Trockne verdampft und die wässerige, mit Salzsäure und Schwefelsäure versetzte Lösung mit reinem Eisenvitriol reduziert; das mit Säure wiederholt ausgekochte Metallpulver betrug an Gewicht genau die ursprünglich angewandte Menge.

Schliesslich sei noch eine Thatsache erwähnt, welche zu beweisen scheint, wie sehr scheinbar ganz unbedeutende Versuchsabänderungen auf die äussere Form einwirken, in welcher das Gold aus dem Amalgam nach der Behandlung mit Salpetersäure zurückbleibt. Von dem Amalgam, aus welchem die oben erwähnten, 11.45% Hg enthaltenden Goldkrystalle erhalten worden waren, wurde vor der Behandlung mit Salpetersäure ein Teil zurückbehalten und unter Wasser, mit noch etwas flüssigem Natriumamalgam versetzt, kurze Zeit stehen gelassen. Nach dem Auskochen mit Säure blieb hier das Gold gegen Erwarten nicht in ähnlichen Krystallen zurück, wie sie aus dem anderen grösseren Teile des Amalgams gewonnen wurden, sondern in vollkommen verschiedener Form, als rötlichgelbe krystallinische Dendriten, welche sich mit dem Glasstab zu einem aus runden rötlichgelben Körnern bestehenden groben Pulver zerteilen liessen; unter dem Mikroskop betrachtet, zeigten diese Kryställchen absolut keinen säulen- oder nadelförmigen Habitus, sondern erschienen vielmehr als deutlich ausgebildete, reguläre, mit Würfel und wahrscheinlich auch Rhombendodekaeder kombinierte Oktaeder. In trockenem Zustande glich das Pulver eher heller Kupferfeile, als Gold. Leider war die Menge zu gering, um eine Bestimmung von Quecksilber darin vorzunehmen.

Ich bin Herrn Bergingenieur E. FEDOROFF für die freundlichst übernommene krystallographische Untersuchung eines aus grösseren Krystallen bestehenden quecksilberhaltigen Präparates zu bestem Dank verpflichtet, und erlaube mir seine diesbezüglich zusammengestellten Resultate hier in möglichst wortgetreuer Übersetzung folgen zu lassen.

Herr E. FEDOROFF schreibt: „Über das krystallinische Goldpulver“. „Beim Betrachten desselben unter dem Mikroskop bemerkt man, daß es fast durchweg aus langen prismatischen Krystallen mit stark glänzenden Flächen besteht. Die grösste Dicke der Prismen ergab sich durch unmittelbare Messung zu 0.025 mm; doch ist der grössere Teil von geringerer Dicke, dagegen aber von

verhältnismäßig weit beträchtlicherer Länge, so daß die derbsten Krystalle kurz säulenförmig, die dünnsten aber nadel- bis haarförmig erscheinen. Weitaus die größte Menge derselben zeigt keine deutlich ausgebildete und glänzende Endflächen, allein auf einigen finden sich solche vor.

Die vorläufige Untersuchung wurde unter dem Mikroskop mit Hülfe des Universalischens, eine genauere aber vermittelt des Universalgoniometers von mir angestellt. Doch konnte auch diese letztere, bei welcher die Größe der Prismenwinkel durch Reflexion bestimmt wurde, nur eine sehr annähernde sein. Betrachtet man solche mikroskopischen Krystalle durch das Fernrohr in der Lage, in welcher die glänzenden Flächen den größten Lichteffect ergeben, so erscheinen die Flächen intensiv grün, die Kanten aber ebenso rot gefärbt (Diffraction). Die günstigste Aufstellung wird erhalten, wenn man die Farben möglichst symmetrisch verteilt. Allein die außerordentlich unvollkommene Ausbildung der Flächen, welche durchweg von muschelförmigen Vertiefungen bedeckt sind, macht eine genauere Anwendung dieses an und für sich sehr guten Verfahrens kaum möglich.¹

Folgende Werte ergaben sich aus den Messungen einer Prismenzone: 1. $351^{\circ}50$, 2. $290^{\circ}20$, 3. $231^{\circ}20$, 4. $170^{\circ}30$, 5. $110^{\circ}0$, 6. $49^{\circ}30$.

Aus diesen Zahlen können wir schließen, daß die Prismenwinkel jedenfalls nahezu 60° betragen, und daß ihnen aller Wahrscheinlichkeit nach genau diese Größe zuzuschreiben ist. Ich folgere dies aus dem Umstande, daß die Abweichungen in den Zahlen zwischen zwei benachbarten Flächen des Prismas die Abweichungen zwischen zwei parallelen Flächen nicht übertreffen.

Was die Endflächen betrifft, so sieht man nur, daß sie sich nicht in denjenigen Zonen, welche durch die Prismenflächen und einer zu diesen senkrechten Fläche bestimmt sind, sondern in den zwischenliegenden Zonen befinden. Einige Messungen machen den Schluß sehr wahrscheinlich, der sich auch bei der unmittelbaren Besichtigung des Krystalls aufdrängt, daß nämlich die drei Endflächen in Bezug auf die übrigen Flächen des Prismas eine solche Lage einnehmen, wie die sich in der Axe des Octaeders schneidenden drei Flächen des Rhombendodekaeders in Bezug auf die jener Axe

¹ Eine Beschreibung dieses Verfahrens findet sich u. a. in dem Werke von BREZINA „*Methodik der Krystallbestimmung*“ angeführt.

parallel gehenden Flächen derselben Figur. Leider kann ich zufriedenstellende, auf Beobachtungsergebnisse begründete Beweise nicht anführen, weil bei der Kleinheit jener Endflächen, ihre Reflexe kaum von denen der muschelartigen Vertiefungen zu unterscheiden waren.

Wenn wir nun auf Grund dieser Beobachtungen zu der Ansicht gelangen, daß die untersuchten Goldkrystalle keine neue polymorphe Modifikation dieses Körpers, vielmehr nichts anderes als die Formen (110)₄ des kubooktaedrischen Systems vorstellen, so kommen wir damit analogen Beobachtungen anderer Forscher sehr nahe, so namentlich den Beobachtungen von G. ROSE¹ über die nadelförmigen Krystalle von Kupfer aus Bogoslawsk, denen von HESSENBERG² über ähnliche Krystalle natürlichen Goldes aus Siebenbürgen, denen von SELIGMANN³ wiederum über Krystalle von Kupfer, und endlich denen von G. VOM RATH⁴ ebenfalls über natürliche Krystalle von Gold aus Siebenbürgen.

Übrigens ist es interessant, daß, während in allen vorhergehenden Beobachtungen das Gestrecktsein der Krystalle nach der Richtung der Kanten oder der Höhen ein und derselben Fläche bestimmt wurde, man jetzt mit Genauigkeit das Gestrecktsein, mithin auch die Richtung des Wachses, senkrecht zur Fläche des Oktaeders zu konstatieren vermag.

Diese Beobachtung ist für mich persönlich von um so größerem Interesse, als auf diese Weise auch für das Gold dieselbe Richtung des Wachses, wie auch Art der Struktur konstatiert wird, wie es für den größten Teil der von mir untersuchten Salze (oktaedrischer Struktur) geschehen ist. Ich erlaube mir noch die Bemerkung hinzuzufügen, daß, wenngleich meine Beobachtungen auch wenig genau sind, ich sie dennoch für zuverlässlicher halte, weil sie unmittelbar an den Krystallflächen, und nicht, wie dies durch die früheren Forscher geschah, nach der Richtung des Gestrecktseins vorgenommen wurden.“

Ich wende mich jetzt zur Beschreibung jener oben erwähnten Erscheinung, wie sie jedesmal während der Einwirkung des Wassers auf das Goldnatriumamalgam bei gewöhnlicher Temperatur auftritt. Nach erfolgter Auflösung des Goldes im Natriumamalgam beginnt nämlich, von dessen Oberfläche ausgehend, eine Färbung des Wassers,

¹ *Reise nach dem Ural* 1, 401. — ² *Mineralogische Notizen* 1866, 7. 39.

³ *Verhandlungen des naturhistorischen Vereins d. pr. Rheinl. u. Westph.* (1876) 33, 261.

⁴ *Zeitschr. für Krystallographie* (1877) 1, 1.

meistens von rosarot durch alle Nuancen des Rot durchgehend, bis man schliesslich eine ziemlich dunkelviolette, absolut klare alkalische Flüssigkeit vor sich hat, in welcher keine Spur eines gefärbten unlöslichen Körpers zu erkennen ist. Offenbar hängt die Schnelligkeit des Auftretens der Färbung, ihre Intensität und ihr Farbenton von der Stärke des angewandten Natriumamalgams, sowie höchstwahrscheinlich auch vom Grade der Verteilung des Goldes ab. Oft bilden sich auf der Oberfläche des Amalgams blutrote Flecken und Adern, welche sich in dendritischen Zeichnungen über die metallische Oberfläche verbreiten und von den feinen, langsam aufsteigenden Wasserstoffbläschen wie ein Farbstoff allmählich durch das Wasser verteilt werden. Giesst man, nachdem in kurzer Zeit das Wasser ständig violett gefärbt worden ist, diese erste Portion möglichst vollständig vom Amalgam ab, und giebt neues destilliertes Wasser darauf, so läßt sich gewöhnlich dann am deutlichsten die Bildung jener intensiv roten Flecken und Adern und die von ihnen ausgehende Färbung des Wassers verfolgen. Diese Operation läßt sich so oft wiederholen, als noch unzersetztes Natriumamalgam vorhanden ist. Filtriert man sämtliche auf diese Weise erhaltenen violetten alkalischen Flüssigkeiten, so gehen sie genau ebenso gefärbt durch, während das Filtrierpapier selber dauernd intensiv dunkelviolett tingiert wird, ohne daß man aber auf demselben eine Spur eines festen Pulvers unterscheiden kann. Eine solche filtrierte violette Lösung kann dann wochenlang verschlossen oder unbedeckt bei gewöhnlicher Temperatur ohne merkbare Änderung der Intensität der Färbung stehen bleiben, obgleich sich daraus äußerst langsam und in minimaler Menge ein unendlich feines, leichte Flöckchen bildendes, schwarzes Pulver ausscheidet. Setzt man zu einer solchen violetten Flüssigkeit Salzsäure bis zur stark sauren Reaktion, so schlägt die Färbung von violett in blaugrau um, und nach ungefähr 1 bis $1\frac{1}{2}$ Tagen hat sich die Lösung entfärbt, während sich am Boden des Gefäßes ein schwarzer, sehr feiner, leichtflockiger Niederschlag abgeschieden hat. Schneller geschieht diese Entfärbung und Ausscheidung eines in diesem Falle dichteren schwarzen Pulvers beim Eindampfen im Wasserbade; doch sind dann dem schwarzen Pulver, namentlich wenn vorher angesäuert wurde, oft Partikelchen eines braunen oder rotbraunen Pulvers beigemischt. In allen Fällen ist die Menge des ausgeschiedenen schwarzen Niederschlages sehr gering.

Läßt man ferner das Natriumgoldamalgam mit Wasser längere Zeit, etwa $1-1\frac{1}{2}$ Tage lang, bei gewöhnlicher Temperatur stehen,

so erscheint das Wasser nach Zersetzung alles Natriumamalgams farblos, auf dem Quecksilbertropfen aber und um ihn herum, am Boden des Becherglases, befindet sich ebenfalls ein in geringer Menge ausgeschiedenes, zu feinen dendritischen Gebilden vereinigt schwarzes Pulver.

Erwärmt man endlich das Gemisch von Goldamalgam und Wasser von vornherein auf dem Wasserbade, so beobachtet man die oben geschilderten Färbungen des Wassers und die Übergänge der Farbentöne in viel schnellerer Aufeinanderfolge; in kurzer Zeit ist das Wasser blaugrau gefärbt. Man gießt dasselbe ab und erwärmt das Amalgam mit einer frischen Quantität u. s. w. so lange, als sich noch eine Gasentwicklung zeigt und die Färbung sich wiederholt. Schliesslich werden alle abgegossenen alkalischen Flüssigkeiten angesäuert, worauf baldige Entfärbung und Ausscheidung des schwarzen Körpers erfolgt. Auf diese Weise kann man in kurzer Zeit etwas mehr von dem Pulver sammeln, muß aber dann auf die Gewinnung gröfserer Goldkrystalle verzichten.

Das auf die eine oder die andere Weise gewonnene schwarze Pulver ist nach allen Versuchen, welche ich damit angestellt habe, nichts anderes als reines Gold;¹ es muß als eine besondere schwarze Modifikation des Goldes angesehen werden, wie es nur unter den eben beschriebenen Bedingungen bei Gegenwart von Natriumamalgam entsteht. Mit Quecksilber allein tritt — *ceteris paribus* — jene Farbenerscheinung und Ausscheidung schwarzen Goldpulvers nicht ein.²

Glüht man das schwarze Gold, so erhält man oft ein dem Caput mortuum ähnlich gefärbtes, violettrotes, dichteres Pulver, das in kaltem Zustande die gewöhnliche Farbe von fein verteiltem Golde hat und auch die gewöhnliche Modifikation desselben darstellt. Wie dieses, löst sich auch das schwarze Gold leicht in Königswasser;

¹ Eine besondere Untersuchung ergab vollständige Abwesenheit von Quecksilber.

² Da eine Anzahl obiger Versuche mit einem Golde angestellt war, welches, ursprünglich palladiumhaltig, von diesem Metall getrennt worden war, so vermutete ich anfangs, dafs infolge unvollständiger Trennung eine kleine rückständige Beimengung von Palladium in dem angewandten, durch Eisenvitriol gefällten Goldpulver die Ursache der Farbenerscheinung und Ausscheidung eines schwarzen Pulvers wäre; doch überzeugte ich mich besonders von der Abwesenheit von Palladium im Golde, wie denn auch genau dieselben Resultate, wie oben angegeben, mit aus reinem krystallisierten Goldchloride reduciertem Goldpulver erhalten wurden, dessen Metall nachweisbar nie mit Palladium in Berührung gekommen war.

Eisenvitriol fällt aus der Lösung gewöhnliches Gold. Von gewöhnlichem Gold unterscheidet sich diese Modifikation aufer durch die eben beschriebenen physikalischen Eigenschaften, wie Aussehen, Farbe, außerordentliche Leichtigkeit, sowie namentlich Löslichkeit in alkalischem Wasser, hauptsächlich durch seine Nichtamalgamierbarkeit mit gewöhnlichem Quecksilber oder mit Natriumamalgam.

Sobald mir Gesundheitsrücksichten, die Laboratoriumsarbeiten wieder aufzunehmen, gestatten, hoffe ich, nach Darstellung größerer Mengen jenes interessanten Körpers Genaueres über seine Natur und Eigenschaften kennen zu lernen.

St. Petersburg, im April 1893.

Chemisches Laboratorium der Kaiserlichen Nicolai-Ingenieur-Akademie.

Dr. Th. WILM.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Mai 1893.

Über einige Doppelsalze von Bleitetrachlorid.

Von

H. L. WELLS.¹

Mit einer Figur im Text.

Man folgerte schon lange die Existenz von Bleitetrachlorid daraus, daß das entsprechende Oxyd beim Auflösen in kalter Salzsäure eine gelbe Lösung ergibt, aus welcher durch Schwefelsäure nicht sofort ein Niederschlag ausgefällt wird. Nichtsdestoweniger ist das Tetrachlorid selbst niemals isoliert, und sind auch seine Doppelsalze noch nicht hinlänglich beschrieben worden.

SOBRERO und SELMI² fanden, daß beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Chlornatrium und Chlorblei dieselbe eine gelbe Farbe annimmt. Es gelang ihnen nicht, den Körper durch Verdampfen oder durch Abkühlen zu isolieren, so daß sie lediglich Blei, Natrium und Chlor in der Lösung bestimmten. Sie fanden das Verhältnis entsprechend der Formel $\text{PbCl}_4 + 9\text{NaCl}$, und führen an, daß dies möglicherweise die Formel der Verbindung sei, setzen aber doch ein Fragezeichen dahinter. Ihre Analyse beweist zwar das Vorhandensein von PbCl_4 in Verbindung mit NaCl ; doch ist es wahrscheinlich, daß, wenn die Lösung wirklich einen so zusammengesetzten, gegen Wasser beständigen Körper enthalten hätte, derselbe beim Eindampfen sich ausscheiden würde. Thatsächlich sind nun die Doppelsalze von Bleitetrachlorid nicht beständig gegen Wasser, wie im folgenden gezeigt wird; folglich können die Analysen von SOBRERO und SELMI, deren Lösung einen großen Überschuss von Chlornatrium enthalten haben muß, nicht die wahre Zusammensetzung des in der Lösung vorhandenen Doppelsalzes darstellen.

NICKLÈS³ analysierte eine konzentrierte Lösung von Chlorcalcium, die er mit Chlorblei und Chlor gesättigt hatte, und fand Blei, Calcium und Chlor, entsprechend der Formel $\text{PbCl}_4 + 16\text{CaCl}_2$. Er folgert zwar hieraus nicht, daß irgend ein solches Doppelsalz existenzfähig sei, glaubt jedoch, hierdurch die Existenz von Bleitetrachlorid nachgewiesen zu haben.

¹ Nach dem Manuskripte deutsch von A. ROSENHEIM.

² *Ann. Chim. Phys.* [3] 29, 161. — ³ *Ann. Chim. Phys.* [4] 10, 323.

Im Hinblick darauf, daß die Formeln $\text{PbCl}_4 + 9\text{NaCl}$ und $\text{PbCl}_4 + 16\text{CaCl}_2$ nur die Zusammensetzungen von Lösungen darstellen, muß ich darauf hinweisen, daß sie in einigen chemischen Handbüchern als wirkliche chemische Verbindungen angeführt sind. CARNEGIE¹ benutzt die Formel $\text{PbCl}_4 + 9\text{NaCl}$ als Stütze für eine Theorie der Doppelhalogenverbindungen. O. SEIDEL² erwähnt resultatlose Versuche, PbCl_4 und seine Doppelverbindungen mit den Chloriden anderer Metalle zu isolieren. FISHER³ löste Bleisuperoxyd in Salzsäure auf und fand, daß das gesammte Blei aus der Lösung bei Zusatz von Natriumacetat als Superoxyd wieder ausgefällt wurde. Er hatte offenbar übersehen, daß RIVOT, BEUDANT und DAGUIN⁴ schon lange vorher angegeben hatten, daß Blei durch Zusatz von Natriumacetat und Chlor vollständig als Bleisuperoxyd aus seinen Lösungen ausgefällt werde. FISHER fand, daß, wie zu erwarten war, zwei Atome Chlor nötig waren, um ein Atom Blei als Superoxyd zu fällen; seine Schlussfolgerung aber, durch diesen Versuch die Existenz von Bleitetra-chlorid nachgewiesen zu haben, entbehrt offenbar der Begründung.

In neuerer Zeit hat DITTE⁵ einige Versuche über die Löslichkeit von Bleichlorid in Salzsäure und Chlor angestellt. Er glaubt offenbar nicht an die Existenz von Bleitetrachlorid, denn er erwähnt diesen Körper nicht und sucht die Fällung von Bleisuperoxyd beim Verdünnen seiner Lösung dadurch zu erklären, daß das Bleichlorid beim Lösen teilweise dissoziiert sei, die Lösung dann Bleioxyd enthalte, welches durch die beim Einleiten von Chlor gebildeten Oxyde des Chlors in Superoxyd übergeführt werde.

NIKOLJUKIN gelang es, Doppelsalze von Bleitetrachlorid mit Chlorammonium und Chlorkalium zu isolieren. Er zeigte, daß diese Verbindung Blei und Chlor im Verhältnis von PbCl_4 enthielten, doch geht aus den Auszügen⁶ seiner Abhandlung nicht klar hervor, ob er auch die Zusammensetzung der Doppelsalze bestimmt hat; seine russischen Originalarbeiten waren mir leider nicht zugänglich. NIKOLJUKIN stellte die Verbindungen dar, indem er Bleisuperoxyd im geschlossenen Rohre in konzentrierter Salzsäure löste und zu der so erhaltenen Lösung Alkalichlorid hinzufügte. Die Doppelsalze sollen eine citronengelbe Farbe haben und sehr beständig sein; das Ammoniumdoppelsalz zersetzt sich bei 120°.

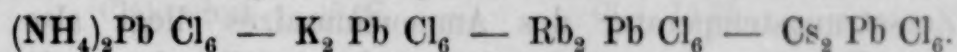
¹ *Amer. Chem. Journ.* [1893] **15**, 10. — ² *Journ. pr. Chem.* [1879] (2) **20**, 205.

³ *Journ. chem. soc.* [1879] **35**, 282. — ⁴ *Ann. Min.* [1853] (5) **4**, 239.

⁵ *Ann. Chim. Phys.* [1881] (5) **22**, 566.

⁶ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **18**, 370. *Journ. chem. soc.* **1**, 123.

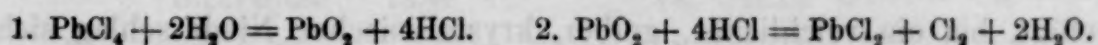
Die vorliegende Untersuchung wurde in der Absicht unternommen, die Zusammensetzung der von NIKOLJUKIN entdeckten Salze festzustellen, dann aber auch die entsprechenden Rubidium- und Cäsiumverbindungen zu gewinnen, die voraussichtlich, nach anderen Analogien, viel unlöslicher und beständiger sein mußten, als das Kaliumsalz. Es gelang, die ganze Reihe rein darzustellen, wodurch sich die Erwartungen bezüglich der leichten Darstellbarkeit des Rubidium- und Cäsiumsalzes bestätigten. Folgende Salze werden beschrieben:



Die Salze sind gelb und krystallisieren in regulären Oktaedern.

Hierdurch sind neue Beziehungen zwischen Blei und den anderen Metallen der vierten MENDELEJEFFSchen Gruppe, denen dieser Typus besonders als Doppelfluorid gemeinsam ist, aufgedeckt. Überhaupt findet sich diese Form fast unverändert bei den Doppelsalzen aller Tetrahalogenverbindungen, denn Platin, Iridium, Osmium und Palladium geben entsprechende isomorphe Verbindungen, und auch bei Tellur findet sich, wie neuerdings Dr. H. L. WHEELER in unserem Laboratorium nachgewiesen hat, eine Reihe oktaedrischer Salze dieser Zusammensetzung. Die oktaedrische Form ist für die wasserfreien Salze dieses Typus charakteristisch und scheint sich außer bei den Fluoriden überall vorzufinden.

Alle die später zu beschreibenden Bleisalze zersetzen sich mit Wasser unter Bildung von Bleisuperoxyd und unter gleichzeitigem Freiwerden von Chlor. Es vollziehen sich hierbei wahrscheinlich nacheinander die beiden folgenden Reaktionen:



Der Umfang der zweiten Reaktion hängt von der Verdünnung und der Temperatur ab. Wenn nicht zu viel Wasser da ist, tritt ein Gleichgewichtszustand ein, sobald eine hinlängliche Menge von Alkalichlorid, Salzsäure und Chlor in Lösung gegangen ist, und die weitere Zersetzung hört auf. Das Cäsiumsalz wird langsamer durch Wasser zersetzt, als die anderen Verbindungen. Alle Salze zersetzen sich beim Kochen mit einem Überschusse von Salzsäure, die Zersetzung der Cäsiumverbindung vollzieht sich aber auch hier bedeutend langsamer, besonders in Lösungen, die viel Cäsiumchlorid enthalten.

Bei Gegenwart von freiem Chlor ist das Cäsiumsalz fast vollständig unlöslich in konzentrierten Lösungen von Cäsiumchlorid und in Salzsäure. Obgleich das Rubidiumsalz bedeutend löslicher ist, ist der Unterschied doch nicht groß genug, um darauf eine quantitative

Trennung zu begründen. In einer späteren Abhandlung wird gezeigt, daß hierdurch Cäsium annähernd vom Kalium, Natrium und Lithium getrennt werden kann, und daß es bei Anwesenheit von Rubidium wenigstens annähernd indirekt zu bestimmen ist.

Die beschriebenen Salze können mit chlorhaltiger Salzsäure ausgewaschen werden. Sie sind ganz beständig an der Luft. Beim Erhitzen in Kapillarröhren wird das Ammoniumsalz bei ca. 225° weiß, das Kalisalz bei 190° , das Cäsium- und Rubidiumsalz bei ca. 280° . Die Zersetzungstemperatur des Ammoniumsalzes liegt also 100° höher, als NIKOLJUKIN angegeben hat; wahrscheinlich hängt die Verschiedenheit von einem Druckfehler ab.

Versuche, die entsprechenden Natrium- und Calciumsalze darzustellen, verliefen resultatlos.

Bei der Analyse der Verbindungen wurde Blei als Sulfat abgeschieden und gewogen; im Filtrat wurde das Alkalimetall als Sulfat bestimmt. Zur Chlorbestimmung wurde eine besondere Portion durch eine Lösung von arsenigsaurem Natron zersetzt und das Chlor in gewöhnlicher Weise bestimmt.

Ammoniumchlorid-Bleitetrachlorid $(\text{NH}_4)_2\text{PbCl}_6$

Bei der Darstellung dieses Salzes erwies es sich als unnötig, wie NIKOLJUKIN im geschlossenen Rohr zu arbeiten. Die Lösung von Bleitetrachlorid gewann man durch Hinzufügung von schwach verdünnter Salzsäure zu einem Überschuß von Bleisuperoxyd bei 0° . Diese Lösung wurde schnell durch Asbest filtriert und eine kalt gesättigte Lösung von Chlorammonium in verdünnter Salzsäure hinzugefügt, bis ein reichlicher, gelber, krystallinischer Niederschlag sich ausschied. Das Salz wurde zwischen Papier gepreßt und dann an der Luft getrocknet.

	Gefunden	Berechnet für $(\text{NH}_4)_2\text{PbCl}_6$
Ammonium	—	7.90
Blei	44.61	45.39
Chlor	46.53	46.71.

Kaliumchlorid-Bleitetrachlorid K_2PbCl_6

Chlor wurde in gesättigte Lösung von Chlorkalium, Bleichlorid in Salzsäure bei 0° eingeleitet; doch fiel kein Doppelsalz aus. NIKOLJUKIN hat nun gefunden, daß die Verbindung in einem Überschuß von Chlorkalium löslich ist, und demgemäß wurde eine zweite Lösung ebenso wie die erste, doch ohne Zusatz von Chlorkalium, dargestellt. Wurden gleiche Volumina dieser beiden Lösungen

gemischt und einige Stunden bei 0° stehen gelassen, so krystallisierten ansehnliche Mengen des gelben Doppelsalzes aus. Das lufttrockene Salz wurde analysiert:

	Gefunden	Berechnet für K_2PbCl_6
Kalium	15.30	15.70
Blei	41.91	41.55
Chlor	42.49	42.75
	99.70	100.00
Glühverlust	15.07	Cl ₂ 14.25

Die angewandte Methode giebt eine geringe Ausbeute, und man würde wahrscheinlich mit besserem Erfolge den Körper analog dem Ammoniumsalze darstellen.

Rubidiumchlorid-Bleitetrachlorid Rb_2PbCl_6 .

Wurde in eine Lösung von 65 g Rubidiumchlorid und 4 g Chlorblei in 250 ccm Wasser Chlor eingeleitet, so fiel kein Niederschlag aus; wurde aber hierzu ein gleiches Volumen konzentrierte Salzsäure gegeben, so setzte sich eine reichliche Menge eines gelben krystallinischen Körpers ab. Derselbe wurde auf einem Filter gesammelt, mit chlorhaltiger Salzsäure gewaschen und an der Luft getrocknet.

	Gefunden	Berechnet für Rb_2PbCl_6
Rubidium	28.62	28.93
Blei	34.98	35.03
Chlor	35.85	36.04
	99.45	100.00
Glühverlust	12.41	Cl ₂ 12.01

Es wurden 35 ccm einer Lösung dargestellt, bestehend aus gleichen Volumina konzentrierter Salzsäure und Wasser, die 0.0619 g Rubidium und zweimal die theoretische Menge an Bleichlorid enthielt, und dann mit Chlorgas gesättigt. Das Doppelsalz fiel als Niederschlag aus und wurde nach einigen Stunden auf einem Gooch-Filter gesammelt. Es enthielt 0.0318 g Rubidium. 1 ccm der Lösung hatte also 0.003 g Bleisalz, entsprechend 0.00086 g Rubidium, aufgelöst. Der Versuch wurde bei 20° angestellt.

Cäsiumchlorid-Bleitetrachlorid Cs_2PbCl_6 .

Dieses Salz ist sehr leicht zu erhalten, wenn Chlor in eine Lösung von Bleichlorid, die einen großen Überschufs von Cäsiumchlorid enthält, eingeleitet wird. Ist Salzsäure anwesend, so ist der Überschufs von Chlorcäsium überflüssig, doch ist dann der Nieder-

schlag sehr fein verteilt. Der Niederschlag beginnt schon in Lösungen, die nahe zum Sieden erhitzt sind, sich zu bilden. Es wurde eine Portion analysiert, die ohne Salzsäure dargestellt war; sie war mit chlorhaltiger Salzsäure ausgewaschen und lufttrocken.

	Gefunden	Berechnet für Cs_2PbCl_6
Cäsium	38.51	38.78
Blei	30.05	30.17
Chlor	30.99	31.05
	99.55	100.00
Glühverlust	10.96	Cl_2 10.35

Das Salz ist gewöhnlich citronengelb, hat aber bei Anwendung sehr starker Salzsäure und eines grossen Überschusses von Chlorblei eine dunkelbraune Farbe. Eine solche Portion ergab folgende Analysenresultate:

	Gefunden	Berechnet für Cs_2PbCl_6
Cäsium	38.19	38.78
Blei	29.64	30.17
Chlor	31.35	31.05
	99.18	100.00
Glühverlust	11.09	Cl_2 10.35

Es ist offenbar dieselbe Verbindung, wie das citronengelbe Salz, und die Ursache der Braunfärbung ist nicht zu ergründen. Die



Gegenwart von Bleisuperoxyd schien in Anbetracht der angewendeten starken Säure nicht wahrscheinlich, und obendrein zeigte auch noch ein Versuch, dafs Dioxyd sofort von der Mutterlauge aufgelöst wurde. Es war ferner möglich, dafs hier eine Dimorphie der Verbindung vorläge; doch fand Herr LOUIS V. PIRSSON, der gütigst die mikroskopische Untersuchung beider Produkte übernommen hat, dafs beide in regulären Oktaedern krystallisieren. Er giebt an, dafs das gelbe Salz in vollständigen Oktaedern auftrete, während das braune in oktaedrischen Gruppen kombinierter Oktaeder und Würfel sich finde. Die beigegegebene Figur zeigt die vorherrschende Form der Krystalle; sie sind sehr klein und haben meist nur 0.015 mm im Durchmesser.

Sheffield Scientific School, März 1893.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. April 1893.

Über eine Methode zur quantitativen Bestimmung von Cäsium und zur Darstellung reiner Cäsium- und Rubidiumverbindungen.

Von

H. L. WELLS.¹

Da bisher noch keine genaue Methode zur quantitativen Bestimmung von Cäsium bei Gegenwart von Rubidium und Kalium gefunden ist, so wurden einige Versuche über die Verwertbarkeit der in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen Tetrachlorbleiverbindungen für diesen Zweck angestellt und, obgleich die Resultate noch nicht die erwünschte Genauigkeit ergeben haben, kann diese Methode doch angewendet werden, bis eine bessere sich findet.

Die Löslichkeit von Cs_2PbCl_6 in einer salzsauren Lösung (rauchende Salzsäure und Wasser wie 1:1), die zweimal die theoretische Menge von Chlorblei enthielt und mit Chlor gesättigt war, wurde dadurch bestimmt, daß ungefähr 1 g Cs_2PbCl_6 aus 350 ccm einer solchen Lösung gefällt wurden und im Filtrate das Cäsium bestimmt wurde. Das ganze Filtrat lieferte 0.0119 g Cs_2SO_4 , entsprechend einer Löslichkeit von 0.000068 g Cs_2PbCl_6 in 1 ccm. Ein gleicher Versuch unter Anwendung konzentrierter Salzsäure und einem dementsprechend größeren Überschuße von Bleichlorid ergab eine Löslichkeit von 0.000049 g Cs_2PbCl_6 im Kubikcentimeter. In der vorausgehenden Abhandlung ist gezeigt worden, daß die Löslichkeit des Rb_2PbCl_6 unter entsprechenden Bedingungen 0.003 g in 1 cc. beträgt.

Einige direkte Cäsiumbestimmungen wurden folgendermaßen ausgeführt: Bekannte Mengen Cs_2PbCl_6 und ungefähr die gleichen Gewichtsmengen Chlorblei wurden in heißer Salzsäure (1:1) gelöst. Chlor wurde eingeleitet, bis die Lösung erkaltet war, nach ungefähr 3 Stunden der Niederschlag in einem Gooch'schen Porzellantiegel gesammelt und mit chlorhaltiger Salzsäure ausgewaschen. Der Niederschlag wurde mit heißem Wasser zersetzt und das Cäsium in der Lösung als Sulfat bestimmt. In einem Falle war eine ver-

¹ Nach dem Manuskripte deutsch von A. ROSENHEIM.

hältnismässig große Menge Chlorkalium anwesend. Die Ergebnisse sind folgende:

	Cs ₂ PbCl ₆ angewandt	KCl angewandt	Volumen HCl(1:1)	Cs ₂ SO ₄ gefunden	Differenzen als Cs ₂ SO ₄
A.	0.1674 g	—	35 ccm	0.0856 g	0.0026 g
B.	0.1592 g	—	35 ccm	0.0807 g	0.0031 g
C.	0.1280 g	0.5 g	35 ccm	0.0638 g	0.0035 g

Die Resultate ergeben größere Fehler, als nach den vorhergehenden Löslichkeitsbestimmungen zu erwarten war. Vielleicht werden Spuren des Niederschlages beim Auswaschen gelöst, und würde Anwendung von chlorblei- und chlorhaltiger Salzsäure den Fehler verringern. Der letzte Versuch zeigt, daß selbst die Anwesenheit beträchtlicher Mengen von Kalium das Resultat nicht beeinflussen.

Man kann die Bestimmung des Cäsiums nach dieser Methode noch vereinfachen, wenn man den Niederschlag von Cäsiumbleichlorid direkt wägt. Das Salz ist bei 100° ganz beständig. Aus folgender Tabelle ergeben sich die Einzelheiten mehrerer solcher Bestimmungen. Die Niederschläge wurden vollständig mit chlorhaltiger Salzsäure ausgewaschen und auf Asbestfiltern bei 100° getrocknet.

	Cs ₂ PbCl ₆ angewandt	PbCl ₂ angewandt	KCl angewandt	Volumen HCl	Cs ₂ PbCl ₆ gefunden	Cs ₂ PbCl ₆ verloren
A.	0.2761 g	0.25 g	—	28 ccm 1:1	0.2650 g	0.0111 g
B.	0.0878 „	1.0 „	0.5 g	52 „ 1:1	0.0833 „	0.0035 „
C.	0.1202 „	1.0 „	—	52 „ 1:1	0.1071 „	0.0131 „
D.	0.7558 „	0.1 „	—	28 „ konz.	0.7369 „	0.0189 „
E.	0.2483 „	0.1 „	—	20 „ „	0.2359 „	0.0124 „

Die Resultate ergeben beträchtliche Verluste an Cäsium, die offenbar nicht allein von dem Volumen der Lösung abhängen, sondern wohl hauptsächlich beim Auswaschen eintreten, da ja die größeren Mengen auch größere Totalverluste aufweisen, als kleinere Mengen.

Sind Cäsium und Rubidium zusammen in Lösung, so reißt der Niederschlag vom Cäsiumbleichlorid immer etwas Rubidiumsalz mit nieder, außer wenn die Menge des letzteren sehr gering ist. Immerhin kann auch in einem solchen Niederschlage eine indirekte Bestimmung des Cäsiums vorgenommen werden, indem man den Niederschlag wägt und dann das Gesamtgewicht des Cäsium- und Rubidium-sulfates bestimmt. Es wurden zwei Versuche in dieser Richtung angestellt, bei denen außer Rubidium noch Kalium, Natrium und Lithium in Lösung waren.

	A.	B.
Cs_2PbCl_6 angewandt	0.3561 g	0.1545 g
Rb_2PbCl_6 angewandt	0.2845 g	0.4101 g.

Zu beiden Proben wurden je 0.15 g Chlorkalium und Chlor-
natrium, 0.25 g Lithiumkarbonat und 0.1 g Chlorblei hinzugefügt.
Sie wurden dann in kochender verdünnter Salzsäure gelöst, ungefähr
das gleiche Volumen konzentrierte Säure hinzugesetzt und in die
Lösung bis zum Erkalten Chlor eingeleitet.

	A.	B.
Volumen der Lösung	30 ccm	50 ccm.

Nach einigen Stunden wurden die Niederschläge auf Asbest-
filtern in Gooch'schen Porzellantiegeln gesammelt, mit chlorhaltiger
Salzsäure ausgewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen.

	A.	B.
Cs_2PbCl_6 und Rb_2PbCl_6 gefunden	0.5621	0.4538.

Die Niederschläge wurden auf den Filtern mit heißem Wasser
behandelt, die Lösung mit Schwefelsäure eingedampft, das Blei-
sulfat durch Filtration entfernt, die Filtrate zur Trockene verdampft,
dann im Ammoniakstrom geglüht und die gemischten Sulfate ge-
wogen.

	A.	B.
Cs_2SO_4 und Rb_2SO_4 gefunden	0.2826	0.2164

Zur Berechnung der Resultate wurden folgende Formeln ver-
wendet:

(P = Gewicht von $\text{Cs}_2\text{PbCl}_6 + \text{Rb}_2\text{PbCl}_6$)

(S = Gewicht von $\text{Cs}_2\text{SO}_4 + \text{Rb}_2\text{SO}_4$)

Gewicht von Cs = 5.095 S — 2.301 P

Gewicht von Rb = 2.006 P — 3.801 S.

	A.	B.
Cäsium angewandt	0.1381	0.0599
Cäsium gefunden	0.1464	0.0584
Fehler bei Cäsium	0.0083 +	0.0015 —
Rubidium angewandt	0.0823	0.1186
Rubidium gefällt	0.0534	0.0876

Die Resultate zeigen, daß eine annähernde Bestimmung von
Cäsium auf diesem Wege bei Gegenwart aller Alkalimetalle aus-
geführt werden kann. Ein Teil des Rubidiums bleibt beim Kalium,
und diese beiden Metalle können zusammen als Platinchlorid-
verbindungen und dann ihr Verhältnis indirekt bestimmt werden.

Die beschriebene Methode ist gut anwendbar zur Darstellung von reinem Cäsium und Rubidium aus Naturprodukten. Im folgenden sei die Methode angegeben unter der Voraussetzung, daß alle Alkalimetalle als Chloride in konzentrierter wässriger Lösung vorhanden sind:

Es wird zu der Lösung ein gleiches Volumen konzentrierter Salzsäure hinzugesetzt und jeder Niederschlag von Chlorkalium und Chlornatrium entfernt. Die Lösung wird nun etwas verdünnt, um ein weiteres Ausscheiden dieser Chloride zu verhindern, dann eine Lösung von Bleichlorid, erhalten durch Kochen von Bleioxyd mit einem großen Überschuß von Salzsäure, allmählich zugesetzt, während Chlor hindurchgeleitet wird, bis die Flüssigkeit erkaltet ist, und bis ein weiterer Zusatz von Bleichlorid keinen gelben Niederschlag mehr hervorbringt. Wie aus meinen Löslichkeitsbestimmungen hervorgeht, bleibt bei dieser Methode weniger als 1 g Rubidium und noch viel weniger Cäsium im Liter gelöst. Der Niederschlag ist gewöhnlich kaliumfrei. Um eine vollständige Reinigung des Cäsiums und Rubidiums herbeizuführen, wird der Niederschlag mit chlor- und bleichloridhaltiger Salzsäure ausgewaschen, dann wiederholt mit kleinen Portionen kochenden Wassers behandelt, bis er vollständig zersetzt ist, und die Lösung dem oben beschriebenen Verfahren nochmals unterworfen. Die gemischten Bleisalze werden mit heißem Wasser zersetzt, das Filtrat zur Entfernung der Salzsäure zur Trockene verdampft. Der Rückstand wird in heißem Wasser gelöst,¹ das Blei durch Zusatz eines geringen Überschusses von Schwefelammonium ausgefällt und der Niederschlag abfiltriert. Die Lösung wird zur Trocknis gebracht, und nun besteht der Rückstand nur aus Cäsium-Rubidium- und Ammoniumchlorid.

Die folgenden Angaben über die Trennung und Reindarstellung von Cäsium und Rubidium geben keine neue Methoden; doch habe ich im Laufe der Untersuchung Erfahrungen gemacht, die auch anderen Forschern von Nutzen sein können. Ich nehme an, daß mehr Rubidium als Cäsium in der Mischung ist. Wäre Cäsium vorherrschend, so ist es vorteilhafter, dieses Metall durch eine einfache Modifikation des Verfahrens zuerst zu entfernen.

Die gemischten Chloride von Cäsium und Rubidium werden in mindestens 5 Teilen konzentrierter Salpetersäure gelöst, die

¹ Kein Anteil dieses Rückstandes darf in der Annahme, daß es Chlorblei sei, fortgeworfen werden, denn das Salz CsPb_2Cl_5 ist schwer löslich und gleicht dem PbCl_2 .

Lösung verdampft und erhitzt, bis der Überschufs an Salpetersäure entfernt ist. Der Rückstand wird in wenig Wasser gelöst und so viel Oxalsäure hinzugefügt, als dem doppelten Gewichte der ursprünglichen Chloride entspricht. Das Ganze wird zur Trocknis gebracht, und der Rückstand im Platintiegel geglüht, bis die Oxalate vollständig in Karbonate übergeführt sind.¹ Die Karbonate werden in Wasser gelöst, die Lösung filtriert, mit einer gemessenen Lösung von Weinsäure genau neutralisiert, alsdann eine gleiche Menge Weinsäure hinzugefügt und eingedampft, bis sie heifs gesättigt ist. Aus der Lösung scheidet sich beim Erkalten saures weinsaures Rubidium ab, das mit wenig Wasser gewaschen und zwei- bis dreimal aus heifs gesättigter Lösung auf dieselbe Weise umkrystallisiert wird, bis es nicht mehr das Spektrum von Cäsium zeigt.² Die vereinigten Mutterlaugen vom sauren weinsauren Rubidium werden zur Trockne verdampft und im Platintiegel geglüht. Die Karbonate werden in Chloride übergeführt und zu ihrer Lösung in Salzsäure (1:1) eine Lösung von Antimontrichlorid in derselben Säure hinzugefügt, solange noch ein Niederschlag entsteht.³ Der Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt und mit Salzsäure gewaschen. Um Spuren von Rubidium zu entfernen, wird der Niederschlag vollständig durch allmähliches Behandeln mit kleinen Mengen heissen Wassers zersetzt; dann wird Salzsäure und etwas Antimontrichlorid hinzugesetzt, um die Fällung zu wiederholen. Der letzte Niederschlag wird mit Salzsäure ausgewaschen; er zeigt im Spektroskop gewöhnlich kein Rubidium mehr. Das Cäsiumantimonchlorid wird mit heifsem Wasser zersetzt und Schwefelwasserstoff in die Lösung geleitet. Das Filtrat von Schwefelantimon giebt beim Verdampfen reines Cäsiumchlorid. Die Filtrate des Antimonsalzes werden von Antimon befreit, zur Trocknis verdampft und die Gemische von Cäsium- und Rubidiumchlorid, deren Quantität sehr gering sein wird, für weitere Reindarstellungen aufbewahrt.

Sheffield Scientific School. April 1893.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. April 1893.

¹ Diese Methode, Alkalichloride in Karbonate überzuführen, stammt von J. L. SMITH. *Amer. J. science (Sill.)* (2) **16**, 373.

² Methode von O. D. ALLEN. *Amer. J. science (Sill.)* (2) **34**, 367.

³ GODEFFROY. *Ber. deutsch. chem. Ges.* **71**, 375.

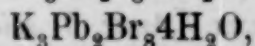
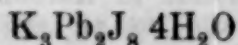
Über einige eigentümliche Halogenverbindungen von Kalium und Blei.

Von

H. L. WELLS.¹

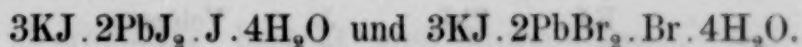
In einer der vorhergehenden Abhandlungen habe ich eine Reihe von Doppelchloriden von der Form M_2PbCl_6 ($M = NH_4, K, Rb$ und Cs) beschrieben; es erschien mir daher wünschenswert, Versuche zur Darstellung entsprechender Bromide und Jodide anzustellen. Dahinzielende Untersuchungen, die mit den Metallen der Kaliumgruppe und mit Natrium ausgeführt wurden, ergaben die Unmöglichkeit, außer beim Kalium Doppelbromide oder Jodide mit größerem Halogengehalt zu erhalten. Es ist ferner bemerkenswert, daß das erhaltene Kaliumbleibromid und -jodid in seiner Zusammensetzung nicht dem Chloride entspricht. Das Mißlingen der Versuche, dem Kaliumsalze entsprechende Rubidium- und Cäsiumverbindungen zu erhalten, war ganz unerwartet; denn für gewöhnlich wächst die Unlöslichkeit, Beständigkeit und demgemäß auch die Darstellungsmöglichkeit solcher Körper vom Kalium zum Cäsium. Die Erklärung für diese Anomalie ist wahrscheinlich darin zu suchen, daß sehr konzentrierte Rubidium- und Cäsiumlösungen, die ein Bleihalogenid und das entsprechende Halogen enthalten, bei Bromiden und Jodiden nicht erhalten werden können, da sowohl Cäsiumtrijodid, wie die mit $PbBr_2$ und PbJ_2 gebildeten Doppelverbindungen, wenig löslich sind.

Die zu beschreibenden Verbindungen haben wahrscheinlich folgende Zusammensetzung



¹ Nach dem Manuskripte deutsch von A. ROSENHEIM.

die man auffassen kann als



Die Zusammensetzung dieser Verbindungen ist wegen ihres geringen Gehaltes an überschüssigem Halogen außerordentlich beachtenswert. Sie haben unter den bekannten chemischen Verbindungen kein Analogon.

Das Jodid $\text{K}_3\text{Pb}_2\text{J}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Dies Salz krystallisiert in glänzenden, schwarzen Prismen, die bisweilen 1—2 cm lang und 3—4 mm breit werden. Obgleich die Krystalle schöne prismatische Flächen haben, sind sie doch nie scharf begrenzt. Die Endflächen haben gewöhnlich faserige Struktur, als wenn die Krystalle aus zahlreichen kleinen, parallel gelagerten Krystallen bestehen. Zerdrückt man die Krystalle zwischen Papier, so zeigt sich, daß sie Mutterlauge eingeschlossen halten. Das Salz scheidet sich aus fast-, oder aus ganz-gesättigten Lösungen von Jodkalium, die Bleijodid und Jod enthalten, bei gewöhnlicher Temperatur langsam nach einigen Stunden, bisweilen erst nach einigen Tagen aus. Bei der Darstellung des Körpers kann man die Mengenverhältnisse von Bleijodid und Jod beträchtlich ändern, doch scheidet er sich nur aus ganz konzentrierter Jodkaliumlösung aus, und man erhält nur schwer Anschüsse, die nicht ganz mit Jodkaliumkrystallen durchsetzt sind. Das Salz ist luftbeständig, wird aber sofort von Wasser oder Alkohol zersetzt, so daß es nicht ausgewaschen werden kann.

Sechs verschiedene Anschüsse, die auf das sorgfältigste ausgesucht und zwischen Papier getrocknet waren, wurden analysiert. In zwei Fällen wurde das Produkt während des Trocknens im Mörser schnell pulverisiert, doch hatte das keinen Einfluß auf seine Zusammensetzung. Die Resultate von 6 Analysen stimmen gut miteinander überein; aber nichtsdestoweniger muß man aus später zu erörternden Gründen annehmen, daß alle Produkte mit Jodkalium verunreinigt waren. Die faserige Struktur der Krystalle und die Konzentration der Mutterlauge machen die Wahrscheinlichkeit einer solchen Verunreinigung sehr groß; jedoch wäre die Konstanz dieser Beimengung, wie sie durch die Analysen ausgedrückt wird, sehr beachtenswert im Hinblick darauf, daß die verschiedenen Produkte in langen Zwischenräumen, während beinahe sechs Monaten unter verschiedenen Temperaturverhältnissen im Laboratorium dargestellt wurden.

Die Produkte waren unter folgenden Bedingungen erhalten:

	KJ	PbJ ₂	J	Volumen
A.	450 g	30 g	15 g	?
B.	425 "	30 "	50 "	450 ccm
C.	445 "	40 "	70 "	470 "
D.	445 "	40 "	100 "	470 "
E.	445 "	40 "	150 "	460 "
F.	200 "	15 "	15 "	200 "

Sie ergaben folgende Analysenresultate:

	K	Pb	J	H ₂ O
A.	9.31	22.03	64.00	4.69 = 100.03
B.	9.25	22.30	—	4.81
C.	9.07	22.03	63.98	4.89 = 99.97
D.	9.21	21.98	64.09	4.71 = 99.99
E.	9.20	22.13	64.17	—
F.	9.27	22.02	63.84	—

Bei diesen Analysen wurde ebenso, wie bei den folgenden, das Wasser direkt durch Wägung im Chlorcalciumrohr bestimmt. Die anderen Bestimmungen wurden ausgeführt, wie es in meiner Abhandlung über Bleitetrachlorid ausgeführt ist. Die angeführten Analysen stimmen beinahe auf die Formel $K_9Pb_4J_{19} + 10H_2O$; jedoch wird weiterhin bewiesen, daß die wahrscheinliche Formel der reinen Verbindung $K_3Pb_2O_8 + 4H_2O$ ist. Für diese berechnet sich: $K = 7.25$, $Pb = 25.56$, $J = 62.74$, $H_2O = 4.45$, und wenn das wirklich die wahre Zusammensetzung des Salzes ist, so müßte man annehmen, daß die analysierten Produkte mit ca. 16.5% Jodkalium verunreinigt wären und daß außerdem noch ein Überschufs von Wasser da wäre, möglicherweise bedingt durch die hygroskopischen Eigenschaften dieses Salzes.

Hervorzuheben ist nun, daß die Produkte unter Zusatz sehr wechselnder Mengen von Jod dargestellt waren, und daß sicherlich, wie die sorgfältige Untersuchung ergab, kein $KPbJ_3 + 2H_2O$, oder eine ähnliche Verbindung beigemischt war. Die angewandte Menge an Jodblei war verhältnismäßig gering, ein großer Teil davon hatte sich an der Bildung besagten Salzes beteiligt, also konnte eine Beimengung im Wesentlichen nur Jodkalium sein. Hieraus geht klar hervor, daß, da das Salz sich nicht zersetzte und die Analysen trotz der wechselnden Mengen dieser Beimengung in Lösung einen konstanten Jodgehalt ergaben, die Analysen das wahre Verhältnis von Bleijodid zu freiem Jod in der reinen Verbindung angegeben haben müssen. Das Verhältnis ist nun $2PbJ_2 : J$, sowohl in der Formel $K_9Pb_4J_{19}$ wie in $K_3Pb_2J_8$.

Das Bromid $K_3Pb_2Br_8 \cdot 4H_2O$.

Diese Verbindung besteht aus dunkelbraunen, festen, scharf begrenzten Prismen, die keine Neigung zeigten, Mutterlauge einzuschließen, wie das Jodid. Das Salz ist leicht darzustellen, krystallisiert gut, ist aber äußerst unbeständig. An der Luft wird es sofort unter Abgabe von Brom weiß; dagegen ist es beständig in einer stark mit Bromdämpfen durchsetzten Atmosphäre, in welcher man es auf Papier trocknen kann. Das Salz ist ohne wesentliche Zersetzung in einem geschlossenen Wägerohr abwägbare, wenn man in einem kühlen Raume schnell arbeitet.

Drei Anschüsse des Doppelsalzes wurden analysiert. A und B waren dargestellt worden, indem 20 ccm Brom zu 400 ccm einer kalten gesättigten Lösung von Bromkalium und Bleibromid gegeben wurden, und die Lösung über Nacht stehen blieb. C wurde ebenso gewonnen; nur waren 30 ccm Brom angewendet.

	Gefunden			Berechnet für $K_3Pb_2Br_8 \cdot 4H_2O$
	A	B	C	
Kalium	10.33	10.41	10.24	9.43
Blei	32.05	31.90	32.49	33.30
Brom	51.96	52.15	52.05	51.48
Wasser	—	5.59	5.28	5.79
		100.05	100.06	100.00

Die Analysen stimmen in Anbetracht der Unbeständigkeit der Verbindung, so gut wie erwartet werden konnte, auf die Formel. Sie ergeben fast genau ein Atom freies Brom auf zwei Atome Blei, so daß die Verbindung sicherlich in sehr nahen Beziehungen zum Jodide steht, wenn sie ihm nicht ganz entspricht.

Die gute Krystallisationsfähigkeit des Bromides und die Beständigkeit des Jodides ließen es als möglich erscheinen, daß, wenn die Verbindungen wirklich, wie angenommen, analog war, isomorphe Mischungen erhältlich wären, welche die guten Eigenschaften beider vereinigten, die hinlänglich gut krystallisierten und beständig genug wären, um genaue Analysenresultate zu ergeben. Es waren tatsächlich leicht, gut krystallisierende, isomorphe Mischungen zu erhalten, und es zeigte sich, daß selbst ein geringer Jodgehalt die Beständigkeit der Verbindung sehr erhöhte. Wurde eine Verbindung dargestellt aus einer Lösung, die freies Brom und Jod fast im Atomverhältnisse (BrJ) enthielt, so wurde ein fast ganz beständiges, hellrotes Salz erhalten. Die Farbe dieser Verbindung war durchaus kein Zwischending zwischen dem schwarzen Jodid und dem dunkelbraunen

Bromid: jedoch war es — die analysierten Produkte enthielten ca. 23 Atome Brom auf 1 Atom Jod — nicht wahrscheinlich, daß irgend ein bestimmtes Verhältnis zwischen den beiden Halogenen existiere. Es wäre merkwürdig, daß eine so geringe Beimengung von Jod einen so großen Einfluß auf die Farbe und die Beständigkeit der Verbindung ausüben sollte; doch muß darauf hingewiesen werden, daß in diesen Verbindungen nur ein Achtel der Halogene im Überschuss vorhanden ist, und daß, wenn das ganze Jod in dieser Art in der Verbindung vorhanden ist, es ein Drittel des Überschusses bildet.

Die Anschüsse A und B haben eine dunkle Bronzefarbe. Sie waren nacheinander gewonnen worden, indem Brom zu einer konzentrierten Lösung von Jodkalium, die Jodblei enthielt, zugesetzt wurde. Die genauen Versuchsbedingungen waren unbekannt, doch ist es wahrscheinlich, daß nicht genügend Brom gebraucht war, um alles Jod in der Lösung in Freiheit zu setzen. Diese Produkte waren offenbar ebenso beständig wie das Jodid.

C und D waren nacheinander dargestellt, indem der Bromzusatz zu einer ähnlichen Lösung so lange fortgesetzt wurde, bis der Farbumschlag zeigte, daß alles freies Jod in BrJ übergeführt sei. Diese Salze waren rot. Eine Analyse der Mutterlauge von D ergab $\text{KBr} = 31.3$, $\text{PbBr}_2 = 1.8$, $\text{Br} = 6.7$, $\text{J} = 8.3$, H_2O (Differenz) $= 51.9$.

E wurde gewonnen, indem 31 g Brom zu 430 g der oben erwähnten, analysierten Lösung zugesetzt wurden. Dieser Anschuß war auch rot, jedoch nicht ganz so hellfarbig und auch nicht so beständig wie die anderen. Der Zusatz von Brom wurde fortgesetzt, bis weniger beständige Anschüsse — fast reines Bromid — erhalten wurden. Sie wurden nicht analysiert.

Die Analysen der fünf Anschüsse ergaben

	K	Pb	Br	J	H_2O
A.	9.41	31.57	41.40	12.06	$5.09 = 99.53$
B.	9.24	31.55	39.27	14.57	—
C.	9.90	32.88	48.66	3.40	$5.24 = 100.08$
D.	9.99	32.74	48.70	3.30	$5.02 = 99.75$
E.	10.24	32.26	49.97	2.07	—

Hieraus ergeben sich folgende Verhältnisse:

	K	: Pb	: Br + J	: H_2O
A.	1.57	1	3.99	1.83
B.	1.55	1	3.99	—
C.	1.59	1	4.00	1.82
D.	1.61	1	4.00	1.76
E.	1.68	1	4.16	—

Die Formel $K_3Pb_2(BrJ)_8 \cdot 4H_2O$ verlangt das Verhältnis.

K	:	Pb	Br + J	H ₂ O
1.50		1	4.	2.

Die Analysen stimmen gut auf diese Formel, nur ist der Wassergehalt etwas zu niedrig. Obgleich $3\frac{1}{2}$ Molekule Wasser besser auf die Analysen passen würde, als 4, erscheint doch die letztere Zahl wahrscheinlicher, da die Analysen des Jodides etwas über 4 ergeben haben.

Man ersieht, daß diese Salzmischung der Zusammensetzung des Bromides entspricht. Die analoge Bildungsweise des Jodides, die gleichen Verhältnisse von Blei zu überschüssigem Halogen in dem Jodid und dem anderen Produkte, und endlich die Existenz dieses Salzgemisches machen es unzweifelhaft, daß das analysierte Jodid gleichmäßig verunreinigt war und daß die reine Verbindung analog den anderen Salzen aufzufassen ist. Diese Ansicht wurde bestätigt durch die krystallographische Untersuchung des Jodides und des roten Bromojodides, die Prof. S. L. PENFIELD gütigst ausgeführt hat. Er fand, daß beide Salze tetragonal in Prismen krystallisierten. Leider sind die Jodidkrystalle nicht scharf begrenzt, so daß eingehendere Vergleichen beider Salze ausgeschlossen sind.

Die Natur dieser eigentümlichen Salze ist noch nicht aufgeklärt. Sind sie wasserhaltige „Doppelsalze“, so muß man die Existenz höherer Halogenverbindungen, wie Pb_2J_5 oder K_3J_4 , annehmen. Leiten sie sich von Verbindungen wie PbJ_4 oder KJ_3 ab, so müssen sie als wasserhaltige „Tripelsalze“ aufgefaßt werden.

Sheffield Scientific School, April 1893.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. April 1893.

Über die Einwirkung anorganischer Metallsäuren auf organische Säuren.

Von

ARTHUR ROSENHEIM.

I. Mitteilung.

Verhalten der Oxalsäure und ihrer Salze gegen Wolframsäure, Molybdänsäure und Vanadinsäure.

Im Jahre 1837 beobachtete BIOT¹ im Verlauf seiner grundlegenden Versuche über die Polarisationserscheinungen den großen Einfluss, welchen Borax oder Borsäure auf das Drehungsvermögen von Weinsäurelösungen ausüben. Er studierte² diese Erscheinung eingehend, stellte ihre Gesetzmäßigkeit fest und folgerte aus den Resultaten, daß Borsäure mit Weinsäure in Lösungen molekulare Verbindungen in wechselnden Verhältnissen eingehe, und daß mithin das physikalische Phänomen durch eine chemische Einwirkung der anorganischen inaktiven Säure auf die Konstitution des organischen aktiven Körpers hervorgerufen werde.

PASTEUR³ zeigte weiterhin, daß auch andere Körper, wie Äpfelsäure, Zucker etc., dasselbe Verhalten gegen Borsäure zeigten, und H. LANDOLT⁴ bewies, daß es sich sogar zu analytischen Zwecken verwerten lasse. Er bestimmte den Gehalt verdünnter Borsäurelösungen aus der Drehung, welche konstante Mengen Weinsäure bei der Auflösung in denselben hervorbringen.

In neuerer Zeit untersuchte GERNEZ⁵ eine große Anzahl ähnlicher Fälle; er studierte die Einwirkung zahlreicher wolfram- und molybdänsaurer Salze auf das Drehungsvermögen gelöster Äpfelsäure, Weinsäure, auf Mannit etc., bestimmte die Verhältnisse, nach welchen sich den beobachteten Drehungen entsprechend die Körper in

¹ *Memoires de l'Academie* 16, 229.

² Zusammenfassung aller Resultate. *Ann. Chim. Phys.* [3], 59, 206—326.

³ *Ann. Chim. Phys.* [3], 59, 243. — ⁴ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 21, 191.

⁵ *Compt. rend.* 104, 783; 105, 803; 106, 1527; 108, 942; 109, 151, 769; 110, 529, 1365; 111, 792; 112, 226, 1360 u. s. w.

wässeriger Lösung zu verbinden scheinen, und fand, daß thatsächlich die Maxima der Drehungsänderungen ganz bestimmten molekularen Verhältnissen entsprechen, mithin in Lösungen bestimmte molekulare Verbindungen des organischen und anorganischen Körpers existieren müssen.

Zu ganz ähnlichen Folgerungen kam G. MAGNANINI im Laufe verschiedener physikalisch-chemischer Untersuchungen. Das elektrische Leitungsvermögen wässeriger Lösungen von Weinsäure und von anderen Oxysäuren wird durch Zusatz von Borsäure stark erhöht. Dieses Verhalten der Oxysäuren ist ein so allgemeines, daß es als charakteristische Reaktion für diese Körperklasse angewendet werden kann, und zwar kommt MAGNANINI zu dem Resultat, daß eine Vermehrung der Leitfähigkeit solcher Säuren eintritt, die mindestens ein Hydroxyl zur Karboxylgruppe in α -Stellung, bezw. in aromatischen Verbindungen in o-Stellung haben. Für anders konstituierte Säuren tritt in der Regel keine Erhöhung des Leitvermögens ein mit Ausnahme derjenigen aromatischen Oxysäuren, in welchen zwei oder mehr Hydroxyle zu einander in o-Stellung sich befinden.

Lassen es nun alle diese physikalischen Beobachtungen als unzweifelhaft erscheinen, daß anorganische Metallsäuren, wie Borsäure, Molybdänsäure und Wolframsäure, auf gewisse organische Säuren chemisch reagieren, so liegen doch noch keine Versuche vor, diese Reaktionen chemisch zu untersuchen, die Körper, deren Vorhandensein in Lösung aus obigen Arbeiten gefolgert wurde, zu isolieren und ihre Natur festzustellen. Es sind zwar schon seit längerer Zeit Verbindungen dieser Art bekannt, so z. B. solche der Oxalsäure mit Sb_2O_3 ,² As_2O_3 ,³ und den schwachen Säuren PtO_2 ,⁴ und Al_2O_3 ,⁵ ferner der Weinsäure mit B_2O_3 ,⁶ und Sb_2O_3 ,⁷ Zitronensäure mit B_2O_3 ,⁸ jedoch sind dieselben teilweise nicht gut charakterisiert wie die Borzitronensäure, dann aber ist der Reaktionsverlauf bei ihrer Bildung nicht systematisch untersucht und infolgedessen auch nicht festgestellt, in welcher Beziehung sie zu der Konstitution der

¹ *Atti. d. R. Acc. d. Lincei. Rndtc.* [1890] 260—266. — *Gazz. chim.* **20**, 428—458; **21**, 2, 134—141, 215—221; **22**, 1, 541—558.

² SOUCHAY und LENSSSEN. *Lieb. Ann.* **103**, 308; **105**, 245. — N. SVENSSSEN. *Berichte* **3**, 314. — LUNDS *Univers. Arskrift*. 1867.

³ SOUCHAY und LENSSSEN. *Lieb. Ann.* **105**, 255. — ⁴ SÖDERBAUM. *Bl.* **45**, 88.

⁵ COLLIN, *Berichte* **3**, 315. — ⁶ DUVE, *J. B.* [1869] 540.

⁷ EVANS *Berichte* **16**, 2381 und zahlreiche andere.

⁸ SCHEIBE, *J. B.* [1879] 664.

organischen Säure stehen. Endlich erscheint es zweifelhaft, ob die bisher gebräuchliche chemische Auffassung der Verbindungen als Salze der organischen Säuren oder als Doppelsalze der organischen und anorganischen Säuren berechtigt ist, ob dieselben nicht vielmehr den „komplexen“ anorganischen Säuren entsprechend als kondensierte¹ Verbindungen aufzufassen sind, wofür sowohl ihre den „komplexen“ Säuren gleiche Bildungsweise, wie auch vor allem der Umstand zu sprechen scheint, daß in ihnen manche charakteristische Reaktionen der Komponenten verdeckt² sind: es sei hier nur an das abweichende Verhalten des Brechweinsteins von anderen Antimonverbindungen erinnert.

Zweck der in folgendem begonnenen Versuche war es: 1. festzustellen, auf welche organischen Säuren wirken die anorganischen Metallsäuren ein, und wie verläuft die Reaktion? 2. möglichst die Körper zu isolieren, deren Existenz in Lösungen aus den oben citierten physikalisch-chemischen Arbeiten gefolgert werden mußte, und das Verhalten der isolierten Körper zu untersuchen. Dem ersten Teile dieser Aufgabe ist in vorliegender Arbeit näher getreten.

I. Qualitatives Verhalten anorganischer Metallsäuren gegen organische Säuren.

Hierüber finden sich in der Litteratur nur sehr vereinzelte und zerstreute Angaben. Lange bekannt sind zahlreiche „Reaktionsbehinderungen“ durch organische Säuren, so das Verhalten von Antimonsäure und antimoniger Säure gegen Weinsäure, das der Wolframsäure bei Anwesenheit von Oxalsäure, Weinsäure³ und verschiedene andere in analytischen Handbüchern angegebene Reaktionen. BERZELIUS hat bei seinen gründlichen Untersuchungen über die verschiedensten Elemente auch das qualitative Verhalten der sauren Oxyde gegen einige organische Säuren geprüft und erwähnt unter anderen oxalsaure, weinsaure, essigsaure, bernsteinsaure Molybdänsäure.⁴ In allerneuester Zeit hat J. STAHL,⁵ Molybdänsäure „als Farbenreagens auf gewisse aromatische Oxykörper“ empfohlen.

¹ Vergl. C. FRIEDHEIM: Zur Geschichte der kondensierten (komplexen) anorganischen Säuren. *Diese Zeitschr.* **3**, 254.

² Vergl. W. OSTWALD: Zur Dissoziationstheorie der Elektrolyte. *Zeitschr. phys. Chem.* **3**, 599—600.

³ Vergl. ROSE-FINKENER, *Analyt. Chem.* **1**, 513, 522 etc.

⁴ *Lehrbuch der Chemie*, 5. Aufl. **3**, 1044.

⁵ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **25**, 1600.

Er giebt an, daß Molybdänsäure und molybdänsaures Ammon beim Kochen mit solchen aromatischen Körpern, welche zwei Hydroxylgruppen in o-Stellung zu einander haben, eine intensiv gelbe bis rotbraune Färbung ergeben, während bei anderen Körpern, welche die Gruppen nicht in o-Stellung enthalten, die Reaktion ausbleibt. Dieselbe erklärt sich durch die leichte Oxydierbarkeit der Orthoxyverbindungen, wobei Molybdänsäure als oxydierendes Agens in niedere rot und braun gefärbte Oxyde übergeführt wird.

Um nun systematisch zu prüfen, welche organischen Säuren auf die Metallsäuren einwirken, wurden Versuche über das Verhalten von Wolfram- und Molybdänsäure angestellt. Borsäure, die nach den physikalisch-chemischen Versuchen am leichtesten Verbindungen einzugehen scheint, war wegen ihrer Löslichkeit in Wasser natürlich nicht geeignet; Wolframsäure und Molybdänsäure dagegen, die nach den Versuchen von GERNEZ sich ebenso wie Borsäure verhalten, konnten angewendet werden, da Wolframsäure in Wasser vollständig unlöslich und selbst in verdünnten Mineralsäuren sehr wenig löslich ist, und auch Molybdänsäure sich fast gar nicht in Wasser löst.

Wolframsäure wurde aus reinem, mehrfach umkrystallisiertem wolframsauren Ammon in der Siedehitze durch Salzsäure und Salpetersäure gefällt, der eidottergelbe Niederschlag durch sehr häufiges Dekantieren mit heißem Wasser ausgewaschen und dann an der Luft getrocknet. Die verwendete Säure enthielt ca. 8% Wasser. Zu den Reaktionen mit Molybdänsäure wurde ein sehr reines Präparat von E. Merck in Darmstadt verwendet. Die Säure darf keine krystallinische Struktur zeigen, da geschmolzene Säure wegen ihrer großen Unlöslichkeit alle nassen Reaktionen sehr erschwert.

Versuche mit einbasischen Säuren, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure etc., ergaben, wie zu erwarten war, ein negatives Resultat; Wolframsäure wurde gar nicht, Molybdänsäure ganz unbeträchtlich gelöst. Ebenso wenig wirkte Benzoesäure ein.

Zweibasische Säuren: Oxalsäure löst Wolframsäure in beträchtlichen Mengen auf und giebt schließlic eine gelbliche, etwas grün fluorescierende Lösung, die offenbar kolloidale Wolframsäure enthält, und aus der dieselbe erst durch längeres Kochen mit Salpetersäure, viel schwerer durch Salzsäure ausgefällt werden kann. Molybdänsäure wird von Oxalsäure schnell aufgelöst, und zwar geht auf 1 Mol. Oxalsäure 1 Mol. Molybdänsäure in Lösung. Malonsäure greift Wolframsäure gar nicht, Molybdänsäure sehr wenig an; Bernsteinsäure und Phtalsäure verhalten sich ebenso.

Zwei- und mehrbasische Oxysäuren: Äpfelsäure, Weinsäure, Zitronensäure lösen Wolframsäure zwar nicht so stark wie Oxalsäure, aber doch in beträchtlichen Mengen auf und geben ebenfalls fluorescierende Lösungen. Molybdänsäure wird in sehr beträchtlichen Mengen gelöst.

Einbasische Oxysäuren: Glykolsäure, Milchsäure verhalten sich zu Wolframsäure und Molybdänsäure wie Oxalsäure, lösen aber weit geringere Mengen. Salicylsäure greift Wolframsäure wenig an, löst aber beträchtliche Mengen von Molybdänsäure, wogegen *m*- und *p*-Oxybenzoesäure auch auf Molybdänsäure fast gar nicht einwirken.

Wie aus diesen Reaktionen hervorgeht, werden die sauren Metalloxyde Wolframsäure und Molybdänsäure von denjenigen einbasischen Oxysäuren der Fettreihe angegriffen, welche die Hydroxylgruppe in α -Stellung enthalten, ferner von denjenigen zwei- und einbasischen Oxysäuren, in denen mindestens ein Hydroxyl eine α -Stellung einnimmt, und von Oxalsäure. Die Versuche mit aromatischen Säuren können wegen der geringen Löslichkeit derselben in Wasser und der schweren Angreifbarkeit der Metallsäuren von verdünnten Säurelösungen nicht als entscheidend betrachtet werden; doch scheint das Verhalten der Molybdänsäure gegen die Oxybenzoesäuren dafür zu sprechen, daß nur die *o*-Oxysäuren, nicht aber die *m*- und *p*-Säuren reagieren.

Diese Resultate stimmen vollständig mit den oben angeführten Ergebnissen von MAGNANINI überein; was dort physikalisch für die Borsäure nachgewiesen ist, bestätigen hier qualitative Reaktionen mit ähnlichen Verbindungen, und es ergibt sich nun auf Grund der schönen Untersuchungen von OSTWALD¹ über chemische Verwandtschaft, daß die Einwirkung lediglich von der größeren oder geringeren Avidität der organischen Säuren abhängig ist. Wie OSTWALD gezeigt und an der angeführten Stelle begründet hat, übertrifft die Affinitätsgröße der Oxalsäure um Vieles die der höheren Homologen, die Affinitätsgröße der α -Oxysäuren und *o*-Oxysäuren die der Isomeren u. s. w.

Konnte hieraus geschlossen werden, daß die organischen Säuren die Metallsäuren auflösen, indem einfach salzartige Verbindungen, z. B. oxalsaure Wolframsäure, weinsaure Molybdänsäure etc., gebildet werden, so war doch zu untersuchen, ob diese Körper nicht den

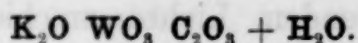
¹ Journ. pr. Chem. **32**, 300; **33**, 352. — Lehrb. d. allgem. Chem. 1. Aufl. **2**, 847 ff.

komplexen anorganischen Säuren in ihrem Verhalten entsprechen, ob ihre Basicität z. B. von dem organischen oder anorganischen Bestandteil bestimmt wurde. Es wurde deshalb die Einwirkung von Wolframsäure und Molybdänsäure auf organische Säuren und ihre Salze zunächst auf Oxalate eingehend quantitativ studiert.

II. Einwirkung von Wolframsäure auf Oxalsäure und Oxalate.

Zu einer siedenden Lösung von Oxalsäure wurde in einer Platinschale gefällte reine Wolframsäure in kleinen Mengen allmählich hinzugesetzt. Dieselbe löste sich zuerst klar auf; bei weiterem Zusatz trat dann eine milchige Trübung der Flüssigkeit ein. Nichtsdestoweniger wurde unter Zusatz eines noch größeren Überschusses von Wolframsäure das Kochen noch mehrere Stunden fortgesetzt und dann das Reaktionsprodukt zum Absetzen der überschüssigen Wolframsäure, die sich nicht filtrieren läßt, ungefähr 24 Stunden stehen gelassen. Nach Verlauf dieser Zeit hatte sich die Hauptmenge der Wolframsäure zu Boden geschlagen, und die darüberstehende Lauge wurde vorsichtig abgehoben. Diese zeigte nun, wie schon oben erwähnt, vollständig die Eigenschaften einer kolloidalen Lösung; die Flüssigkeit war vollständig durchsichtig trotz milchiger Trübung; bei durchfallendem Lichte erschien sie gelb, bei auffallendem zeigte sie eine grünlich-gelbe Fluorescenz; sie enthielt, wie sich bei längerem Kochen mit konzentrierter Salzsäure und noch besser bei Erhitzen mit Salpetersäure zeigte, bedeutende Mengen Wolframsäure. Trotzdem eine Lösung ungefähr vier Monate lang ruhig stehen blieb, um eventuell die sehr fein verteilte Wolframsäure zum Absetzen zu bringen, war doch nicht die geringste Veränderung zu konstatieren, und zeigte sich in dem Gefäß auch nicht der kleinste Bodensatz. Wurde die Lösung eingeengt, so krystallisierte zunächst Oxalsäure aus, und dann schied sich unter vollständiger Zersetzung Wolframsäure ab. Da auf diese Weise keine Verbindung isoliert werden konnte, so wurde in der Lösung das Verhältnis der Wolframsäure zur Oxalsäure bestimmt. Es zeigte sich, daß 1 l auf ca. 18 g C_2O_3 8g WO_3 enthielt. Dies entspricht keinem annehmbaren molekularen Verhältnisse (1 Mol. C_2O_3 : 0.15 Mol. WO_3), und ergab sich hieraus, daß die offenbar in Lösung vorhandene Verbindung nur bei Gegenwart eines großen Überschusses von Oxalsäure beständig sei. Zahlreiche Wiederholungen des Versuches führten zu denselben Resultaten.

In einer Lösung von neutralem oxalsauren Kali löste sich Wolframsäure bei allmählichem Zusatz zuerst klar auf, später bildete sich eine milchige Trübung, und allmählich setzte sich in der digerierten Flüssigkeit ein schleimiger weißer Körper — wie sich weiterhin zeigte, Wolframsäurehydrat mit einem kleinen Alkaligehalte — ab. Die klare, darüberstehende Lösung wurde noch warm abfiltriert; beim Einengen, meist aber schon beim Erkalten, schieden sich aus ihr mikroskopische weiße Täfelchen ab, die sich als Krusten sehr fest an die Wände des Krystallisiergefäßes ansetzten. Der Körper ist außerordentlich schwer löslich in Wasser, läßt sich unzersetzt umkrystallisieren, reagiert sauer, giebt beim Kochen mit starker Salzsäure sofort, beim Kochen mit Schwefelsäure erst nach langer Zeit oder nach Zerstörung der Oxalsäure einen Niederschlag von Wolframsäure. Zur Analyse des Salzes wurde in einer Portion die Wolframsäure und Oxalsäure durch Quecksilberoxydulnitrat und Quecksilberoxyd ausgefällt, durch Glühen im gewogenen Porzellantiegel Quecksilber und Oxalsäure vertrieben und die reine Wolframsäure gewogen. In dem Filtrat wurde nach Ausfällung des Quecksilbers mittelst Schwefelwasserstoffs das Kali als Sulfat gewogen. Oxalsäure wurde in besonderen Portionen mit Permanganat titriert. Die Analysen führten zu der Formel:

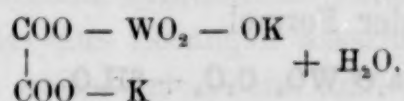


1.3157 g	Substanz	ergaben	0.5533 g	K_2SO_4	=	22.71%	K_2O .
0.8644 g	"		0.3645 g	K_2SO_4	=	22.78%	K_2O .
1.3157 g	"		0.7317 g	WO_3	=	55.61%	WO_3 .
0.8644 g	"		0.4797 g	WO_3	=	55.05%	WO_3 .
0.1850 g	"		0.0323 g	C_2O_3	=	17.45%	C_2O_3 .
0.2142 g	"		0.0372 g	C_2O_3	=	17.38%	C_2O_3 .

	Berechnet:	Erhalten:
K_2O = 94	22.59%.	22.71 22.78.
WO_3 = 232	55.76%.	55.61 55.50.
C_2O_3 = 72	17.30%.	17.45 17.38.
H_2O = 18	4.35%.	
	416 100.00.	

Die Formel und die Entstehungsweise der Verbindung würden es gestatten, dieselbe als Doppelsalz von Kaliumdiwolframat und Kaliumdioxalat aufzufassen: $\text{KHWO}_4 \text{ KHC}_2\text{O}_4$ oder verdoppelt $\text{K}_2\text{O}2\text{WO}_3 + \text{K}_2\text{O} 2\text{C}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$. Eine solche Verbindung müßte die Reaktionen der Komponenten zeigen: es müßte Wolframsäure in der Kälte durch alle Mineralsäuren ausgefällt werden, und auch die

Eigenschaften des sauren Oxalats müßten hervortreten. Nun hatte sich im Anschlusse an eine früher ausgeführte Arbeit¹ ergeben, daß Oxalsäure selbst und ebenso saure Oxalate beim Kochen mit Vanadinsäurehydrat oder Anhydrid sofort, indem sie selbst zu Kohlensäure oxydiert werden, ihrerseits die Vanadinsäure zu Vanadyl reduzieren und eine tiefblaue Lösung von oxalsaurem Vanadyl ergeben. Neutrale Oxalate aber, d. h. diejenigen Körper, in denen die Wasserstoffatome beider Karboxylgruppen durch Metalle oder Radikale ersetzt sind, lösen beim Kochen Vanadinsäure mit tiefgelber Farbe auf unter Bildung eigentümlicher Verbindungen, auf die weiterhin zurückgekommen wird, und erst, wenn mit einem sehr großen Überschusse an Vanadinsäure lange Zeit gekocht wird, tritt hier eine gelinde Reduktion ein. Vorliegender Körper zeigte letzteres Verhalten; es war mithin ausgeschlossen, daß er saures Oxalat enthielt, beide Wasserstoffatome der Oxalsäure mußten besetzt sein, und er stellte sich demnach als ein Kondensationsprodukt des sauren Oxalates mit dem in freiem Zustande noch nicht bekannten Biwolframate dar. Er hatte mithin die Konstitution:



Wolframsäure entzog dem neutralen Oxalate Basis unter Bildung von Biwolframat und saurem Oxalat, und beide Körper vereinigten sich sofort zu obiger Verbindung.² Sie war mithin das Salz einer kondensierten Wolframoxalsäure, und damit stimmen auch die qualitativen Reaktionen überein: nur durch starke Säuren wird der Körper unter Abscheidung von Wolframsäure sofort zersetzt — schwächere Säuren setzen zunächst die Wolframoxalsäure in Freiheit — und erst nach Zerstörung der Oxalsäure wird Wolframsäure ausgefällt.

Gegen diese Beweisführung konnte der Einwand erhoben werden, daß die Reaktion zwischen saurem Oxalat und Vanadinsäure durch die Gegenwart eines Wolframates lediglich „behindert“ werde, und daß daraus noch nicht folge, daß der Körper in seiner Konstitution wirklich den neutralen Oxalaten entspreche. War dem so und lag hier lediglich eine sogenannte Reaktionsbehinderung vor, so konnte dieselbe nicht abhängig sein von dem Verhältnis, in dem saures Oxalat und Wolframat in der Lösung war, sie mußte sich auch

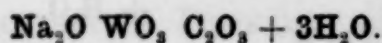
¹ Diese Zeitschr. 1, 313.

² Vollständig entsprechend den von FRIEDHEIM gewonnenen Ergebnissen bei Arsenmolybdänsäure. Diese Zeitschr. 2, 315.

zeigen, sobald mehr Oxalat gegenwärtig war, als die Bildung des Körpers $K_2O \cdot WO_3 \cdot C_2O_3$ verlangte. Enthielt nun die Lösung den geringsten Überschuss an Oxalat, so trat sofort eine Reduktion der Vanadinsäure ein, und das blaue Vanadyl ergab mit der von dem Wolframoxalat gelb gelösten Vanadinsäure eine intensive Grünfärbung.

Seiner Konstitution entsprechend wurde der Körper synthetisch in guter Ausbeute erhalten, wenn 1 Mol. saures Kaliumoxalat mit der für 1 Mol. berechneten Menge einer Schmelze von $K_2CO_3 + 2WO_3$ gekocht wurde.

Analoge Versuche zur Gewinnung der entsprechenden Natron- und Ammoniumsalze führten zu den erwarteten Ergebnissen. Aus den mit Wolframsäure abgesättigten Lösungen der betreffenden Salze wurden allerdings erst bei starker Konzentration und in weit geringerer Ausbeute als beim Kalisalz die demselben entsprechenden Körper gewonnen. Sie glichen dem Kalisalz vollständig in ihren Reaktionen, zeichneten sich aber im Gegensatz zu demselben durch ihre sehr große Löslichkeit aus. Die Analysenresultate des Natronsalzes — das Ammoniumsalz wurde nur in sehr geringer Ausbeute erhalten — führten zu der Formel



1.7604 g	Substanz	ergaben	0.5853 g	Na_2SO_4	=	14.76 %	Na_2O .
1.7604 g	"		0.9737 g	WO_3	=	55.03 %	WO_3 .
0.1655 g	"		0.0288 g	C_2O_3	=	17.40 %	C_2O_3 .
0.2405 g	"		0.0417 g	C_2O_3	=	17.32 %	C_2O_3 .

Berechnet:

Erhalten:

Na_2O	=	62	14.76 %		14.76
WO_3	=	232	55.24 %		55.03
C_2O_3	=	72	17.12 %	17.40	17.32
$3H_2O$	=	54	12.88 %		
		420	100.00		

Bei sauren Oxalaten verliefen die Absättigungsversuche mit Wolframsäure äußerlich ebenso wie bei den neutralen Salzen. Es wurden in den siedenden Lösungen der Salze erst bedeutende Mengen der anorganischen Säure gelöst, schliesslich setzte sich weisses Säurehydrat ab. Aus der Lösung des Kalisalzes schieden sich zunächst gelatinöse Krusten aus, die zwar Wolframsäure, Oxalsäure und Basis enthielten und am Lichte unter intensiver Violett-färbung durch gebildetes Wolframoxyd sich stark reduzierten, aber bei der Analyse keine konstante Zusammensetzung zeigten. Ebenso verhielten sich derbe Krystalle, die der zweite Anschuss brachte;

auch sie enthielten offenbar Wolframat; bei der Umkrystallisation ergaben sie nur saures Kaliumoxalat. Endlich schieden sich große Mengen weißer seidenglänzender Nadeln ab, die asbestartig zusammenhängen. Auch ihre Analyse führte zu keiner rationellen Formel; doch enthielten sie so bedeutende Mengen von Wolframsäure, daß dieselben nicht als zufällige Beimengung angesehen werden konnten. Der Körper ließ sich umkrystallisieren, schied sich in derselben Gestalt wieder aus und zeigte nur einen Verlust an Wolframat. Solange er noch eine Spur Wolframat enthielt, hatte er den asbestartigen Habitus; sobald die letzte Menge Wolframsäure entfernt war, stellte er sich als reines saures Kaliumoxalat dar. Zahlreiche Analysen der verschiedenen Krystallisationen zeigten, daß molekulare Mischungen von Kaliumbiwolframat mit saurem Kaliumoxalat vorlagen, daß ihm also die Formel $x(K_2O \cdot 2C_2O_3) + y(K_2O \cdot 2WO_3)$ ($x > y$) zukomme. Es wird also durch die in geringer Menge vorhandene Beimengung (Biwolframat) der äußere Habitus der Mischung bestimmt. Die Reaktion mit Vanadinsäure zeigte die Gegenwart von saurem Oxalat an, und zahlreiche synthetische Versuche ergaben, daß diese Mischung sich immer aus Lösungen ausscheidet, die neben Kaliumbiwolframat einen größeren Überschuß Kaliumoxalat (mehr als 2 Mol. auf 1 Mol. Biwolframat) enthielten.¹ Wolframsäure wirkt also auf saure Oxalate derartig ein, daß sie ihnen Basis entzieht und Biwolframat bildet, welches sich jedoch in der stark sauren Lösung nicht mit dem sauren Oxalate kondensiert, sondern nur als molekulare Mischung mit ihm zusammen auskrystallisiert.

Analoge Versuche mit saurem Natrium und Ammoniumoxalat bestätigten diese Ergebnisse. Es wurden zwar bedeutende Mengen Wolframsäure gelöst, doch krystallisierte meist unverändertes Oxalat aus, die Wolframate, die offenbar viel leichter löslich und weniger beständig waren, als das entsprechende Kalisalz, blieben in der Mutterlauge und zersetzten sich beim weiteren Einengen unter Abscheidung von Wolframsäure.

III. Einwirkung von Molybdänsäure auf Oxalsäure und Oxalate.

Einige Verbindungen der Oxalsäure mit Molybdänsäure sind schon vor längerer Zeit von PÉCHARD² dargestellt und be-

¹ Die an und für sich in Wasser unlösliche Schmelze $K_2O \cdot 2WO_3$ löst sich bei Gegenwart eines Oxalates leicht auf. Die Verbindung $K_2O \cdot 2WO_3$ ist für sich bisher noch nicht isoliert worden. — ² *Compt. rend.* 108, 1052.

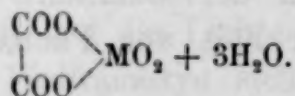
schrieben, doch nicht auf ihre Konstitution hin untersucht worden. Er erhielt durch Absättigung einer Oxalsäurelösung mit Molybdänsäure eine aus schwach salpetersaurer Lösung schön krystallisierende Säure, der er die molekulare Formel $C_2H_2O_4 \cdot MO_3 + H_2O$ giebt, und durch Neutralisation derselben mit Karbonaten ein Silber Baryt und Natronsalz, denen er in der Voraussetzung, daß die Basicität der Verbindung nur von der Oxalsäure allein abhängt, die Konstitution $R_2C_2O_4 \cdot MO_3 + x \text{ aq}$ zuschreibt.

Es wurde zunächst die PÉCHARDSche Säure wiederholt dargestellt. Mehrere Male gelang es, dieselbe nach den gegebenen Vorschriften zu erhalten. Eine Oxalsäurelösung wurde mit Molybdänsäure in der Siedehitze abgesättigt, die Lösung bis zur Sirupkonsistenz eingeeengt und dann mit wenig Wasser unter Zusatz einiger Tropfen verdünnter Salpetersäure aufgenommen. Es schieden sich alsdann die Krystalle der freien Säure aus. Zu wiederholten Malen jedoch gelang die Darstellung aus bisher noch nicht aufgeklärten Gründen nicht, trotzdem genau unter denselben Bedingungen gearbeitet wurde. Es krystallisierte erst etwas Oxalsäure aus, dann schied sich aus sirupöser Lösung eine weiße, in Wasser leicht lösliche amorphe Verbindung von Oxalsäure und Molybdänsäure ab. Diese Erscheinung wird gegenwärtig noch weiter verfolgt.

Die Analyse der PÉCHARDSchen Säure bestätigte die Richtigkeit der angegebenen Zusammensetzung:

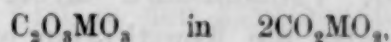
0.8505 g Substanz	ergaben	0.4531 g MO_3	= 53.27 % MO_3 ,
0.1028 g	"	0.0274 g C_2O_3	= 26.68 % C_2O_3 .
	Berechnet		Erhalten
$MO_3 = 144$	53.33 %		53.27 %
$C_2O_3 = 72$	26.66		26.68
$3H_2O = 54$	20.01		—
	<hr/> 270	<hr/> 100.00	

Ihrer Zusammensetzung nach konnte die Säure die Konstitution eines sauren oder neutralen Oxalates haben. Beim Kochen mit Vanadinsäure trat keine Reduktion derselben ein; sie wurde überhaupt nicht angegriffen, und die Lösung blieb farblos; mithin konnte kein saures Oxalat vorliegen und der Körper hatte die Konstitution:

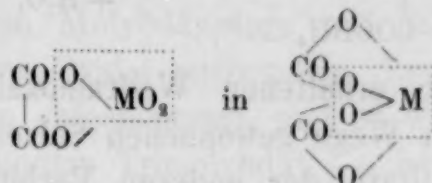


Diese Konstitution erklärt vielleicht auch ein eigentümliches, schon von PÉCHARD beobachtetes Verhalten. Die Krystalle werden,

dem direkten Sonnenlichte ausgesetzt, blau, ohne dafs ein Gewichtsverlust eintritt, bekommen aber ihre ursprüngliche weisse Farbe im Dunkeln schnell wieder. Auf eine bleibende Reduktion kann diese Erscheinung nicht zurückgeführt werden, da sonst die Färbung beständig sein müfste; obige Konstitution läfst eine intramolekulare Umlagerung von



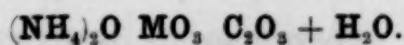
d. h. oxalsaure Molybdänsäure in kohlensaures Molybdänoxid



und umgekehrt nicht unwahrscheinlich erscheinen.

Einwirkung von MO_3 auf neutrale Oxalate: Aus der in der Siedehitze mit Molybdänsäure abgesättigten Lösung von neutralem Ammoniumoxalat schieden sich beim Eindampfen sehr schwer lösliche, weisse, krystallinische Krusten ab. Weitere Anschüsse brachten daneben bedeutend leichter lösliche glänzende Nadeln und die letzten Krystallisationen den zweiten Körper allein. Es wurde versucht, beide Verbindungen vermöge ihrer sehr verschiedenen Löslichkeit zu trennen. Die weissen Krusten zersetzten sich beim Umkrystallisieren, die Nadeln kamen unverändert aus der Lösung hervor. Demgemäss wurden die letzteren rein dargestellt und die weissen Krusten durch vorsichtiges Behandeln mit lauwarmem Wasser nach Möglichkeit von den Nadeln befreit. Die Analysen wurden derartig ausgeführt, dafs Ammoniak durch Destillation mit Natronlauge, Auffangen in Salzsäure und Fällung mit PtCl_4 , Oxalsäure durch Titration mit Permanganat, Molybdänsäure durch vorsichtiges Verglühen im gewogenen Porzellantiegel und Wägung der zurückgebliebenen Molybdänsäure bestimmt wurde. Sie führten zu folgenden Resultaten.

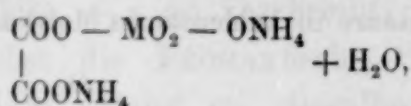
Die weissen Nadeln erwiesen sich als:



0.5835 g	Substanz	ergaben	0.3966 g	Pt	=	18.13 %	$(\text{NH}_4)_2\text{O}$,
0.4620 g	"	"	0.3181 g	Pt	=	18.09 %	$(\text{NH}_4)_2\text{O}$,
1.0845 g	"	"	0.5453 g	MO_3	=	50.28 %	MO_3 ,
0.4066 g	"	"	0.1017 g	C_2O_3	=	25.02 %	C_2O_3 ,
0.1180 g	"	"	0.02965 g	C_2O_3	=	25.14 %	C_2O_3 .

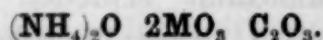
		Berechnet		Erhalten
$(\text{NH}_4)_2\text{O}$	= 52	18.18 %	18.13	18.19 %
MO_3	= 144	50.36	50.28	
C_2O_3	= 72	25.18	25.02	25.14
H_2O	= 18	6.28		
	<hr/> 286	<hr/> 100.00		

Beim Kochen mit Vanadinsäure färbte sich die Lösung des Körpers gelb; er hat also die Konstitution eines neutralen Oxalates



entspricht mithin den erhaltenen Wolframoxalaten und den von PÉCHARD auf anderem Wege gewonnenen Salzen.

Die Analysenresultate der anderen Verbindung konnten nicht ganz so befriedigend ausfallen, da immer etwas von dem eben beschriebenen Salze beigemischt war. Immerhin konnte doch unzweifelhaft die Zusammensetzung bestimmt werden; dieselbe ergab sich als:

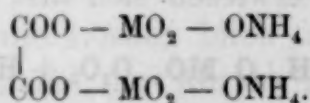


Die Verunreinigung des Analysenmaterials mit dem vorigen Körper bedingte die Auffindung eines zu hohen Gehaltes an Ammoniak und Oxalsäure und eines zu niedrigen an Molybdänsäure.

0.8254 g Substanz ergaben	0.4061 g Pt	= 12.82 % $(\text{NH}_4)_2\text{O}$,
0.5086 g " "	0.2522 g Pt	= 13.04 % $(\text{NH}_4)_2\text{O}$,
0.2557 g " "	0.2765 g MO_3	= 69.04 % MO_3 ,
0.6212 g " "	0.4285 g MO_3	= 68.98 % MO_3 ,
0.1077 g " "	0.0194 g C_2O_3	= 18.06 % C_2O_3 ,
0.1138 g " "	0.0207 g C_2O_3	= 18.17 % C_2O_3 .

		Berechnet		Erhalten
$(\text{NH}_4)_2\text{O}$	52	12.62 %	12.82	13.04 %
2MO_3	288	69.90	69.04	68.98
C_2O_3	72	17.48	18.06	18.17
	<hr/> 412	<hr/> 100.00		

Die Konstitution der Verbindung ist die eines neutralen Salzes

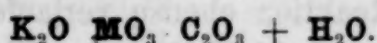


Es ist leicht einzusehen, daß eine Verbindung, die an der Oxalsäure zweimal den stark sauren Dimolybdatrest angelagert enthält, nicht sehr stabil sein kann. Dies entspricht der beobachteten Zersetzbarkeit bei der Umkrystallisation.

Wesentlich anders als bei dem Ammoniumsalze verlief die Einwirkung von Molybdänsäure auf neutrales Kaliumoxalat. Es schieden sich aus der mit Säure abgesättigten Lösung des Salzes große Mengen silberglänzender, schwer löslicher Nadeln ab, die einen sehr geringen, bei der Umkrystallisation vollständig verschwindenden Gehalt an Oxalsäure hatten und sich bei der Analyse als reines Kaliumtrimolybdat erwiesen. Erst in den allerletzten Anschüssen krystallisierte in kleinen glänzenden, meist zu festen Krusten vereinigten Prismen ein oxalmolybdänsaures Kali aus. Es war also auch hier durch Einwirkung von Molybdänsäure auf das Oxalat ursprünglich Dimolybdat und saures Oxalat entstanden. Ersteres hatte aber noch weiter Molybdänsäure aufgenommen, und es war so größtenteils das beim Kali sehr beständige Trimolybdat — beim Ammonium ist die entsprechende Sättigungsstufe nicht bekannt — entstanden, das mit saurem Oxalat keine Kondensation einging.

Das in geringen Mengen erhaltene Oxalmolybdat — die Analyse erwies, daß es die Zusammensetzung $K_2O \cdot MO_3 \cdot C_2O_3 + H_2O$ hatte — wurde demgemäß synthetisch in guter Ausbeute erhalten, sobald der Überschuss an Molybdänsäure und damit die Bildung des Trimolybdates vermieden wurde. Zur Darstellung wurde 1 Mol. K_2O , MO_3 gelöst und mit 1 Mol. $C_2H_2O_4$ gekocht; es krystallisierten große Mengen des reinen Salzes aus.

Die Analyse¹ derselben führte zu der Formel:



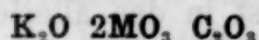
0.7421 g	Substanz	ergaben	0.3900 g	K_2SO_4	=	28.39 %	K_2O ,
0.7421 g	"	"	0.3231 g	MO_3	=	43.54 %	MO_3 ,
0.6780 g	"	"	0.3022 g	MO_3	=	43.58 %	MO_3 ,
0.0690 g	"	"	0.0151 g	C_2O_3	=	21.87 %	C_2O_3 ,
0.0752 g	"	"	0.0164 g	C_2O_3	=	21.77 %	C_2O_3 .

	Berechnet	Erhalten
K_2O = 94	28.66 %	28.39 %
MO_3 = 144	43.90	43.54 43.58 %
C_2O_3 = 72	21.96	21.87 21.77
H_2O = 18	5.48	
	<hr/> 328	<hr/> 100.00

Auch die dem zweiten Ammoniumsalze entsprechende Kaliverbindung konnte nur synthetisch erhalten werden. Es wurde 1 Mol.

¹ Bei der Analyse der Kalisalze wurde die Molybdänsäure, nach vorheriger Zerstörung der Oxalsäure durch wiederholtes Eindampfen der Substanz mit Salpetersäure, als Sulfid abgeschieden und im Filtrat das Kali bestimmt.

kohlensaures Kali mit 2 Mol. Molybdänsäure geschmolzen und die an und für sich sehr schwer lösliche Schmelze mit einer Lösung von 1 Mol. $C_2H_2O_4$ digeriert, wobei sie sich leicht löste. Es schieden sich aus der Lauge erst sehr schwer lösliche weisse Krusten, dann feine Nadeln aus. Letztere waren Kaliumtrimolybdat, erstere hatten nach der Analyse die Zusammensetzung



und dieselbe Konstitution wie das entsprechende Ammoniumsalz.

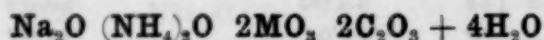
1.0310 g	Substanz	ergaben	0.3992 g K_2SO_4	— 20.92 % K_2O ,
1.0310 g	"	"	0.6506 g MO_3	= 63.10 % MO_3 ,
0.1016 g	"	"	0.0163 g C_2O_3	= 16.02 % C_2O_3 ,
0.1267 g	"	"	0.0203 g C_2O_3	= 16.06 % C_2O_3 .

	Berechnet	Erhalten
K_2O = 94	20.70 %	60.92 %
$2MO_3$ = 288	63.44	63.10
C_2O_3 = 72	15.86	16.02 16.06 %
454	100.00	

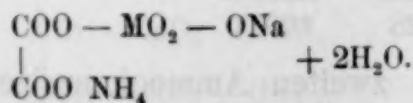
Durch Einwirkung von Molybdänsäure auf neutrales Natriumoxalat konnten keine den beschriebenen Körpern analoge Verbindungen erhalten werden. Die Lösung war nicht zum Krystallisieren zu bringen und ergab beim Einengen einen Sirup, der durch teilweise Reduktion der Molybdänsäure blau gefärbt war. Durch Umsetzung der Lauge mit KCl wurde nachgewiesen, dafs — wie zu erwarten war — die Reaktion ebenso verlaufen war, wie beim Kalisalz. Es schied sich alsbald Kaliumtrimolybdat und später etwas oxalmolybdänsaures Kali ab.

Dagegen gelang es durch Einwirkung von 1 Mol. sauren oxalsauren Ammons auf 1 Mol. einer Schmelze von Natriumdimolybdat ein in grofsen glänzenden Prismen sich ausscheidendes Natriumammoniumdoppelsalz zu erhalten.

Das Salz hatte die Formel:



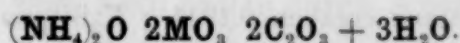
und die Konstitution



0.4871 g	Substanz	ergaben	0.1579 g	Pt	= 8.64 % $(NH_4)_2O$,
1.0448 g	"	"	0.2500 g	Na_2SO_4	= 10.45 % Na_2O ,
1.0448 g	"	"	0.4837 g	MO_3	= 46.30 % MO_3 ,
0.2248 g	"	"	0.0527 g	C_2O_3	= 23.45 % C_2O_3 ,
0.1379 g	"	"	0.0323 g	C_2O_3	= 23.40 % C_2O_3 .

	Berechnet	Erhalten
$(\text{NH}_4)_2\text{O} = 52$	8.58 %	8.64 %
$\text{Na}_2\text{O} = 62$	10.03	10.45
$2\text{MO}_3 = 288$	46.60	46.30
$2\text{C}_2\text{O}_3 = 144$	23.30	23.45 23.40
$4\text{H}_2\text{O} = 72$	11.49	—
	<u>618</u> 100.00	

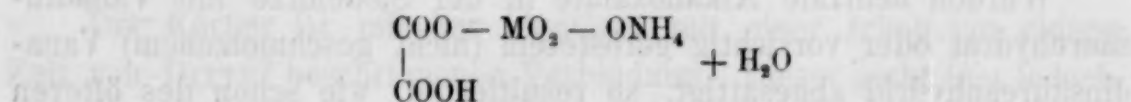
Einwirkung von Molybdänsäure auf saure Oxalate. Im Gegensatz zu den Wolframaten waren auch auf diesem Wege wohl charakterisierte Verbindungen zu erhalten. Aus einer in der Siedehitze mit Molybdänsäure abgesättigten Lösung von saurem oxalsauren Ammon schieden sich feste Krusten schwer löslicher prismatischer Krystalle ab. Der Körper liefs sich gut umkrystallisieren; seine Analyse führte zu der Formel:



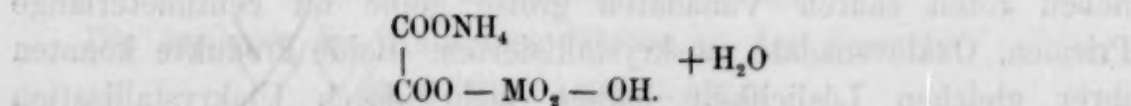
0.9161 g Substanz ergaben	0.3477 g	Pt = 10.12 % $(\text{NH}_4)_2\text{O}$
1.0516 g "	0.4019 g	Pt = 10.14 % $(\text{NH}_4)_2\text{O}$
1.3131 g "	0.7183 g	$\text{MO}_3 = 54.70$ % MO_3
0.5565 g "	0.3040 g	$\text{MO}_3 = 54.62$ % MO_3
0.1297 g "	0.0352 g	$\text{C}_2\text{O}_3 = 27.12$ % C_2O_3
0.1734 g "	0.0472 g	$\text{C}_2\text{O}_3 = 27.23$ % C_2O_3

	Berechnet	Erhalten
$(\text{NH}_4)_2\text{O} = 52$	9.83 %	10.12 10.14 %
$2\text{MO}_3 = 288$	54.44	54.70 54.62
$2\text{C}_2\text{O}_3 = 144$	27.22	27.12 27.23
$2\text{H}_2\text{O} = 54$	8.51	— —
	<u>538</u> 100.00	

Die Verbindung konnte die Konstitution eines sauren Oxalates haben:



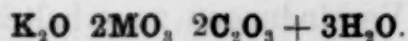
oder die eines neutralen Salzes:



Dafs ersteres nicht der Fall war, ging daraus hervor, dafs Vanadinsäure nicht durch die Verbindung reduziert, sondern, wie bei der freien Oxalmolybdänsäure, überhaupt nicht angegriffen wurde. Mithin hat die Verbindung die Konstitution des neutralen Oxalates. Die Molybdänsäure ist beim Kochen vom sauren Oxalate ebenso wie eine starke Basis, z. B. Kali, direkt gebunden worden, und aus

dem sauren Salze wurde ein den neutralen Salzen analog konstituierter Körper.

Auf demselben Wege wurde das entsprechende Kalisalz erhalten. Die Molybdänsäure konnte dem sauren Oxalate keine Basis entziehen, und daher konnten nicht, wie bei dem entsprechenden Versuche mit neutralem Salze zuerst die schwer löslichen sauren Kalimolybdate sich bilden. Das Kalisalz, welches ganz dem Ammoniumsalze glich, hatte die Zusammensetzung:



Zur Analyse mußte auch hier die Oxalsäure vor der Molybdänsäureabscheidung durch Eindampfen mit Salpetersäure zerstört werden, da sonst mindestens 5—6% Molybdänsäure in Lösung blieben.

0.6250 g Substanz	ergaben	0.1911 g K_2SO_4	= 16.56 % K_2O ,
0.6250 g	"	0.3081 g MO_3	= 49.30 % MO_3 ,
0.1795 g	"	0.0443 g C_2O_3	= 24.74 % C_2O_3 ,
0.0937 g	"	0.0231 g C_2O_3	= 24.62 % C_2O_3 .

	Berechnet	Erhalten
$\text{K}_2\text{O} = 94$	16.20 %	16.56 %
$2\text{MO}_3 = 288$	49.64	49.30
$2\text{C}_2\text{O}_3 = 144$	24.82	24.74 24.64
$2\text{H}_2\text{O} = 54$	9.34	—
580	100.00	

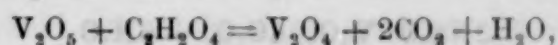
Das entsprechende Natronsalz konnte auch hier nicht erhalten werden.

IV. Einwirkung von Vanadinsäure auf neutrale Oxalate.

Wurden neutrale Alkalioxalate in der Siedehitze mit Vanadinsäurehydrat oder vorsichtig geröstetem (nicht geschmolzenem) Vanadinsäureanhydrid abgesättigt, so resultierten, wie schon des öfteren erwähnt, tief gelbe Lösungen, aus denen bei starker Konzentration, neben roten sauren Vanadaten große gelbe oft centimeterlange Prismen, Oxalovanadate, auskrystallisierten. Beide Produkte konnten ihrer gleichen Löslichkeit halber nicht durch Umkrystallisation getrennt werden; daher wurden die gelben Krystalle möglichst sorgfältig mechanisch ausgesucht und für sich unter Zusatz von etwas Wasserstoffsuperoxyd um eine bisweilen eintretende Reduktion der Vanadinsäure zu verhüten, umkrystallisiert. Die Reaktion verlief bei allen Alkalioxalaten in gleicher Weise; es mußte beim Absättigen mit Vanadinsäure ein allzulanges Kochen mit einem Überschusse

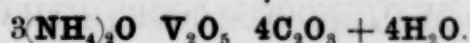
derselben vermieden werden, da alsdann allmählich eine stärkere Reduktion der Lösungen unter Bildung von Vanadyl eintrat.

Bei der Analyse wurde Oxalsäure durch Titration der schwefelsauren Lösung mit Permanganat bestimmt. Es trat zwar beim Zusatz von Schwefelsäure sofort eine Zersetzung der Lösung ein nach der Gleichung



aber da für jedes Molekül oxydierte Oxalsäure 1 Mol. Vanadinsäure in Vanadyl übergeführt wurde, und, wie schon oft nachgewiesen, die Titration von Vanadyl mit Permanganat quantitative Ergebnisse¹ liefert, so wurde das Resultat hierdurch nicht beeinflusst. Vanadinsäure wurde im Ammoniaksalze nach Verglühen des Ammoniaks und der Oxalsäure durch direkte Wägung des Rückstandes in dem Kali und Natronsalze durch Ausfällung der Vanadinsäure und Oxalsäure mit Quecksilbernitrat und Quecksilberoxyd und Verglühen des Niederschlages bestimmt.

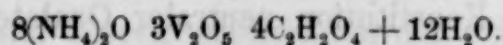
Das Ammoniaksalz hatte die Zusammensetzung:



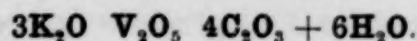
0.8409 g	Substanz ergaben	0.7063 g	Pt = 22.40 %	(NH ₄) ₂ O,
0.2720 g	"	0.0712 g	V ₂ O ₅ = 26.18 %	V ₂ O ₅ ,
0.8476 g	"	0.1088 g	V ₂ O ₅ = 26.18 %	V ₂ O ₅ ,
0.0672 g	"	0.0279 g	C ₂ O ₃ = 41.45 %	C ₂ O ₃ ,
0.1775 g	"	0.0729 g	C ₂ O ₃ = 41.08 %	C ₂ O ₃ .

Berechnet		Erhalten	
3(NH ₄) ₂ O = 156	22.34 %		22.40 %
V ₂ O ₅ = 182.4	26.12	26.18	26.18 %
4C ₂ O ₃ = 288	41.23	41.45	41.08
4H ₂ O = 72	10.31	—	—
698.4	100.00		

Der Körper ist offenbar identisch mit einer schon vor einiger Zeit von DITTE² beschriebenen Verbindung. Dieser giebt ihm jedoch, ohne Analysen anzuführen, die ganz unwahrscheinliche Formel:



Die Analysen des Kalisalzes führten zu der Formel:



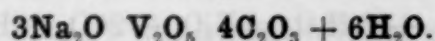
1.6168 g	Substanz ergaben	0.9815 g	K ₂ SO ₄ = 32.79 %	K ₂ O,
1.6168 g	"	0.3405 g	V ₂ O ₅ = 21.06 %	V ₂ O ₅ ,
0.1919 g	"	0.0639 g	C ₂ O ₃ = 31.31 %	C ₂ O ₃ ,
0.1517 g	"	0.0508 g	C ₂ O ₃ = 33.50 %	C ₂ O ₃ .

¹ Vergl. A. ROSENHEIM, Über Vanadinwolframsäure. *Lieb. Ann.* **251**, 200 ff.

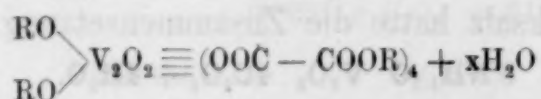
² *Compt. rend.* **102**, 1019.

	Berechnet		Erhalten
$3K_2O = 282$	32.77 %		32.79 %
$V_2O_5 = 182.4$	21.19		21.06
$4C_3O_3 = 288$	33.47	33.31	33.50 %
$6H_2O = 108$	12.57	—	—
	<u>860.4</u>	<u>100.00</u>	

Das Natronsalz hatte die entsprechende Zusammensetzung



Zur Konstitution dieser Verbindungen führten folgende Betrachtungen: Wurde die Annahme gemacht, daß Doppelsalze vorlägen, so war die einzige durch die Formel gegebene Möglichkeit die, daß normales Vanadat neben saurem Oxalat beständig sei, und daß mithin die Verbindungen aufzufassen seien als $R_2O \cdot V_2O_5 \cdot 2(R_2O \cdot 2C_3O_3) + xH_2O$. Das war aber nicht der Fall; normales Vanadat konnte in der Verbindung nicht enthalten sein, wie schon aus der bernsteingelben Farbe hervorging. Ungezwungen erklärten sich die Körper als Kondensationsprodukte von der Form:



in der Basicität der Vanadinsäure den sogenannten Orthovanadaten $3R_2O \cdot V_2O_5 = 2R_3VO_4$ entsprechend. Demgemäß wurden die Körper synthetisch rein in großer Ausbeute erhalten, sowie 1 Mol. normales Vanadat $R_2O \cdot V_2O_5$ mit 4 Mol. saurem Oxalat digeriert wurden. Sowie ein Überschuss von Oxalat hinzugesetzt wurde, trat sofort heftige Reduktion der Vanadinsäure ein; dasselbe trat ein, wenn eine geringe Menge freier Oxalsäure zugesetzt wurde.

Die Einwirkung von Vanadinsäure auf neutrale Oxalate ist also ganz analog der von Wolfram- und Molybdänsäure verlaufen. Vanadinsäure entzieht dem Oxalat Basis, bildet saures Oxalat und Vanadat, die sich teilweise — ein Teil krystallisiert als saures Vanadat aus — zu den beschriebenen Verbindungen kondensieren; sie haben also die Konstitution neutraler Oxalate: beide Karboxylwasserstoffe der Oxalsäure sind ersetzt.

V.

Aus den beschriebenen Versuchen ergeben sich nachstehende Folgerungen über die Einwirkungsweise organischer Metallsäuren auf organische Säuren.

Es reagieren nur solche Säuren aufeinander, deren Avidität eine so verschiedene ist, daß sie miteinander salzartige Ver-

bindungen eingehen können, in denen die eine Säure im Verhältnis zur anderen die Rolle der Basis spielt. Daher ist es zu erklären, daß nur stärkere organische Säuren auf schwächere anorganische Säuren wirken, daß Oxalsäure derartige Verbindungen eingeht, während Malonsäure, in der die stark saure Wirkung der beiden benachbarten Karboxyle durch eine dazwischengeschobene CH_2 -Gruppe abgeschwächt ist, nicht dazu geeignet ist, daß α -Oxysäuren, ein- und mehrbasische, auf anorganische Metallsäuren einwirken, während andere Oxysäuren, in denen eine entferntere Stellung der Hydroxylgruppe vom Karboxyl eine geringere Avidität bedingt, nicht einwirken. Aus denselben Ursachen folgt, daß nur schwächere anorganische Metallsäuren für die Bildung derartiger Verbindungen in Betracht kommen. Antimonige Säure und arsenige Säure bilden wohlcharakterisierte Körper mit Oxalsäure und Weinsäure; mit Antimonsäure und Arsensäure sind entsprechende Körper bis jetzt noch nicht gewonnen worden. Ganz schwache Säuren, wie B_2O_3 , gehen vorzugsweise derartige Verbindungen ein.

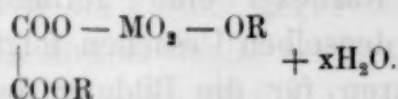
Innerhalb dieser Einwirkungsart sind weiterhin nach der verschiedenen Avidität der angewendeten Säuren graduelle Unterschiede zu verspüren. Wie aus zahlreichen Reaktionen hervorgeht, ist Wolframsäure eine stärkere Säure, wie Molybdänsäure. Demgemäß konnte eine Verbindung, in der Wolframsäure allein als Basis neben der Oxalsäure stand, nicht isoliert werden, während die entsprechende Molybdänverbindung, die PÉCHARDSche Oxalmolybdänsäure, ohne Schwierigkeit zu gewinnen war. Wolframsäure gab nur mit neutralen Oxalaten Verbindungen; sie entzog denselben Basis, dadurch wurde ihre Avidität abgeschwächt, und dann erst lagerte sich das Wolframat radikal an den Oxalatrest an. Versuche, mehr als ein Wolframatmolekul in ein Oxalat einzuführen, gaben ein negatives Resultat. Dagegen war zu erwarten, daß, sobald an Stelle der Wolframsäure eine entsprechende, weniger saure Verbindung des Wolframs angewendet würde, der Zweck erreicht würde. Nun hat ANSCHÜTZ¹ vor sechs Jahren, von anderen Gesichtspunkten aus arbeitend, durch Einwirkung von SbCl_5 auf wasserfreie Oxalsäure in Chloroformlösung eine Verbindung $\begin{array}{c} \text{COO} - \text{SbCl}_4 \\ | \\ \text{COO} - \text{SbCl}_4 \end{array}$ erhalten. Dementsprechend wurde Wolframhexachlorid, welches sich in Chloroform mit purpurroter Farbe löst, mit Oxalsäure zusammengebracht. Es resultierte unter starker

¹ Lieb. Ann. 239, 293.

Salzsäureentwicklung eine in kleinen weissen Blättern sich ausscheidende Verbindung, die Wolframsäure, Salzsäure und Oxalsäure enthielt und höchstwahrscheinlich das gesuchte $\begin{array}{c} \text{COO} - \text{WCl}_5 \\ | \\ \text{COO} - \text{WCl}_5 \end{array}$ darstellt.

Der Zersetzbarkeit des Körpers halber konnten bis jetzt stimmende Analysen noch nicht erhalten werden, doch werden noch weitere Versuche in dieser Richtung ausgeführt.

Molybdänsäure reagierte auf neutrale Oxalate in derselben Weise, wie Wolframsäure, und es entstanden Verbindungen von dem Typus



Von sauren Oxalaten wurde sie zum Unterschied von der Wolframsäure ohne weiteres aufgelöst zu Körpern von der Konstitution $\begin{array}{c} \text{COOR} \\ | \\ \text{COO} - \text{MO}_3\text{OH} \end{array}$.

Ferner wurden Verbindungen $\begin{array}{c} \text{COO} - \text{MO}_2\text{OR} \\ | \\ \text{COO} - \text{MO}_3\text{OR} \end{array}$ erhalten.

Die verschiedene Absättigung dieser Verbindungen:

1. $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{MO}_3 \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + x\text{aq.}$
2. $\text{R}_2\text{O} \cdot 2\text{MO}_3 \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + x\text{aq.}$
3. $\text{R}_2\text{O} \cdot 2\text{MO}_3 \cdot 2\text{C}_2\text{O}_3 + x\text{aq.}$
4. $\text{MO}_3 \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + x\text{aq.}$

war an qualitativen Reaktionen kenntlich. Gleiche Mengen der verschiedenen Sättigungsstufen gaben, wie zu erwarten war, mit Methylorange verschiedene Färbungen. Beim Kochen mit Vanadinsäure gaben No. 1 und 2 Gelbfärbung; Vanadinsäure entzog ihnen Basis und trat ähnlich, wie weiterhin für neutrale Oxalate und Vanadinsäure gezeigt wurde, in die Verbindung ein. Auf 3 und 4 wirkte sie dagegen gar nicht ein, da sie diesen stark sauren Verbindungen keine Basis mehr entziehen konnte. Dafs alle diese Verbindungen die Konstitution neutraler Oxalate haben, ist oben des näheren nachgewiesen. Versuche, einen No. 3 isomeren Körper von

der Konstitution saurer Oxalate zu erhalten, $\begin{array}{c} \text{COO} - \text{MO}_2 - \text{OR} \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$, verliefen,

wie zu erwarten war, resultatlos: das Alkali des Molybdates lagerte sich sofort an die freie Karboxylgruppe an. Ferner gelang es nicht, Verbindungen zu gewinnen, die zwei Oxalatreste an der Molybdänsäure angelagert haben, und ebensowenig 2 Mol. Molybdänsäure in 1 Mol. Oxalsäure einzuführen. Oxalsäure löste nie mehr wie 1 Mol. Molybdänsäure auf.

Die Basicität derartiger Verbindungen ist nicht, wie PÉCHARD annimmt, von einem Bestandteile allein abhängig, sondern von beiden Säuren bestimmt, wie die dargestellten Vanadinoxalate zeigen.

Ihrer Bildungsweise und ihrer Konstitution nach sind die beschriebenen Körper, wie aus den obigen Anführungen hervorgeht, vollständige Analoga der sogenannten „komplexen“ anorganischen Säuren. Die Versuche stützen daher die neuerdings vor allem von FRIEDHEIM¹ vertretene Anschauung, daß die „komplexen“ Säuren „kondensierte“ Säuren sind. Was für die Verbindung zweier oft sehr komplizierter anorganischer Körper schwierig nachzuweisen war, tritt hier, wo es sich um einfache, wohlbekannte organische Säuren handelt, bei denen die Reaktion nur in einer bestimmten Richtung verlaufen kann, klar zu Tage. Weiterhin erweist sich auch hier die von demselben Forscher vertretene Anschauung, nämlich, daß zwischen den sogenannten komplexen Säuren und Doppelsalzen nur ein gradueller Unterschied sei, daß beide Arten auf Kondensationen beruhen, als richtig. Die Vanadinoxalate z. B. sind keine „komplexen“ Verbindungen, denn sämtliche Reaktionen der Komponenten sind unverändert erhalten, und trotzdem bilden sie sich ebenso und sind analog konstituiert, wie die unzweifelhaft „komplexen“ Oxalmolybdate und -wolframate.²

Weitere Versuche werden sich einerseits mit der Einwirkung anderer anorganischer Körper auf Oxalate und der experimentellen Kritik der bereits beschriebenen Verbindungen, andererseits mit der Einwirkung anorganischer Säuren auf andere organische Körper, z. B. Weinsäure, und dem abweichenden physikalischen Verhalten der Reaktionsprodukte von den Muttersubstanzen beschäftigen.³

Wissenschaftlich-Chemisches Laboratorium, Berlin N., den 18. Mai 1893.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Mai 1893.

¹ *Diese Zeitschr.* **2**, 315—401.

² Analoge Konstitution haben unzweifelhaft eine große Anzahl der Doppelsalze der Oxalsäure, wie die Manganoxyd- und Eisenoxydverbindungen. Für die Chromooxalate sind entsprechende Formeln von E. A. WERNER (*Journ. chem. soc.* **51**, 383; **53**, 404) aufgestellt.

³ Über die krystallographischen Eigenschaften der hier beschriebenen Körper wird später berichtet. Es wird darauf zu achten sein, ob sie Beziehungen zu den Oxalaten oder zu den betreffenden anorganischen Säuren zeigen.

Über die Einwirkung von Ammoniakgas auf Molybdänylechlorid.

Von

EDGAR F. SMITH und VICTOR LENHER.

Im Jahre 1857 beobachtete TUTTLE¹ die Einwirkung von Ammoniak auf Molybdänsäure und auf Molybdänchlorid (MoCl_4). Im ersteren Falle kam die Temperatur, bei welcher die Reaktion vorgenommen wurde, der Rotglühhitze nahe; das dabei entstehende Produkt war teilweise schwarz von Farbe und hatte Metallglanz. Die Analyse ergab Gegenwart von Stickstoff, Sauerstoff, Wasserstoff und Molybdän. Die Menge des letzteren Körpers betrug 92.9%. Wurde die Reaktion bei höherer Temperatur eingeleitet, so enthielt das Produkt 77.9% und 73% Molybdän, während der Wasserstoffgehalt 0.18% nicht überschritt. Die Resultate waren demnach nicht konstant.

Bei Einwirkung von Ammoniakgas auf Molybdänchlorid und einem Hitzegrade, welcher gerade hinreichte, das bei der Reaktion gebildete Chlorammonium zu verflüchtigen, erhielt TUTTLE eine schwarze, metallische, gesinterte Masse. Dieselbe enthielt 82.83% Molybdän und hatte, wie man annahm, die Zusammensetzung $\text{Mo}_2\text{N}_2 + \text{Mo}(\text{NH}_2)_2$, analog der von WÖHLER auf ähnliche Weise erhaltenen Wolframverbindung.²

Zwei Jahre nach Veröffentlichung der angegebenen Untersuchung erschien eine Inaugural-Dissertation von UHRLAUB,³ welcher wir die folgenden interessanten Thatsachen entnehmen. Bei der Einwirkung von Ammoniakgas in der Kälte auf Molybdänchlorid wurde viel Wärme frei und ein schwarzgefärbtes Produkt resultierte; die Analyse ergab die Gegenwart von 76.457% Molybdän, 23.134% Stickstoff und 0.677% Wasserstoff. Bei späteren Versuchen wandte UHRLAUB einen höheren Hitzegrad an, in der Hoffnung, den geringen Wasserstoffbetrag zu eliminieren, jedoch zeigte sich dieses Element beharrlich in den von ihm dargestellten, zahlreichen Produkten, bis er endlich bei Erhöhung des Hitzegrades auf intensive Rotglühhitze im Verlaufe der Reaktion eine Verbindung erhielt, welche nach sorgfältiger Analyse der Formel Mo_3N_2 entsprach. In anderen Worten:

¹ *Lieb. Ann.* 101, 285. — ² *Lieb. Ann.* 73, 190.

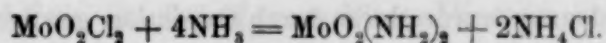
³ „Die Verbindungen einiger Metalle mit Stickstoff“, Göttingen 1859.

es hatte sich durch Einwirkung des Ammoniakgases auf das Metallchlorid bei hohem Hitzegrade ein Molybdännitrid gebildet.

Als UHRLAUB die Einwirkung von Ammoniak auf Molybdänsäure bei gelinder Wärme untersuchte, beobachtete er die Bildung von „Pseudomorphosen“, wie er sie bezeichnet, welche blauschwarz von Farbe waren. Er stellte mehrere derselben dar und fand, daß ihre Zusammensetzung bedeutend variierte. UHRLAUB schreibt diesen Umstand dem Einflusse der verschiedenen Hitzegrade zu, welche er anwandte, und außerdem der Zeitdauer, während welcher die erhitzte Molybdänsäure der Einwirkung des Gases ausgesetzt wurde.

Die angeführten Fakta zeigen an, daß die Einwirkung des Ammoniakgases auf Molybdänsäure oder auf das Chlorid nicht so einfacher Natur sind, wie es den Anschein hat. Ein Amid, dessen Bildung sich in beiden Fällen wohl erwarten liefs, scheint weder von TUTTLE, noch von UHRLAUB erhalten worden zu sein.

Wir hofften, dieses Resultat durch Einwirkung des Ammoniakgases auf Molybdänylchlorid im Einklang mit der Gleichung zu erreichen:



Es wird auffallen, daß wir die Bezeichnung Molybdänylchlorid auf die Verbindung anwenden, welche gewöhnlich zweifaches Molybdänoxychlorid genannt wird. Die Einführung von „Molybdänyl“ beruht auf der Bezeichnung Sulphuryl, Chromyl etc., welche auf Verbindungen angewandt wird, die eine dem Molybdändioxychlorid ähnliche Zusammensetzung haben, wie: MoO_2Cl_2 , SO_2Cl_2 , CrO_2Cl_2 .

Darstellung von Molybdänylchlorid: Von den vielfachen Methoden, welche für die Darstellung dieses Derivats vorgeschlagen wurden, gab die Einwirkung trockenen Chlorgases auf das Molybdändioxyd bei weitem die befriedigendsten Produkte, sowohl was Reinheit als Quantität anbetraf. Bei sehr gelinder Wärme bildet sich das Molybdänylchlorid ganz schnell und sublimiert in federförmigen Krystallen. SCHULZE¹ schlägt bei der Erörterung des Einwirkens von Molybdänsäure auf Metallchloride dieses Verfahren zur Darstellung von Molybdänylchlorid vor; es gelang uns jedoch nicht, bei der Anwendung der letzteren Methode unseren Zweck zu erreichen; auch war die Ausbeute nur gering.

Das, wie angegeben, dargestellte krystallinische Molybdänylchlorid wurde in Porzellanschiffchen gebracht und letztere in Röhren

¹ Journ. prakt. Chem. 29 (N. F.), 440.

von böhmischem Glas der Einwirkung eines lebhaften Stromes sorgfältig getrockneten Ammoniakgases ausgesetzt. Das Molybdänylchlorid nahm sofort eine tiefschwarze Farbe an, viel Wärme wurde frei, und Wolken von Chlorammoniumdämpfen wurden in großer Menge aus der Glasröhre getrieben. Bedeutende Mengen von Wasser kondensierten sich auch im vorderen Teile des Verbrennungsrohres. Zuletzt wurde der Hitzegrad genügend gesteigert, um irgend welchen Betrag von Chlorammonium, welchen das Produkt etwa festhalten möchte, auszutreiben; dieser Hitzegrad wurde jedoch nur auf die Dauer einer halben Stunde eingehalten. Schiffchen und Inhalt wurden im Ammoniakgas erkalten gelassen und das Produkt über Schwefelsäure von etwa absorbiertem Gas befreit. Ein anderer Teil des Präparats wurde mit Wasser gewaschen und die wässrige Lösung auf Chlor geprüft, es ergab sich jedoch dessen Abwesenheit. Im allgemeinen hatte das Präparat ein metallisches Ansehen und war schwarz von Farbe. Es wurden Analysen von mehreren Präparaten angestellt.

Der Molybdänbetrag wurde darin durch Oxydation gewogener Portionen von Material mittelst verdünnter Salpetersäure, sorgfältiges Verdampfen zur Trockene und endliches gelindes Erwärmen auf die Dauer von fünfzehn Minuten bestimmt. — Der Wasserstoffgehalt wurde durch Verbrennen des Präparats im Sauerstoffstrome und Auffangen des dabei gebildeten Wassers in einem vorher gewogenen Chlorcalciumrohr festgestellt. Drei Stickstoffbestimmungen wurden angestellt: eine derselben nach der Methode von DUMAS, die beiden anderen nach dem Natronkalk-Verfahren. — Der Sauerstoff ergab sich als Differenz.

Molybdän-Bestimmung.

Verwandte Substanz.	Gefundene MoO_3	Mo
1. 0.1047 g	0.1156 g	73.65 %
2. 0.1006 g	0.1108 g	73.42 %
3. 0.1004 g	0.1110 g	73.70 %
4. 0.1028 g	0.1113 g	73.47 %
5. 0.1017 g	0.1126 g	73.80 %

Der durchschnittliche Molybdänbetrag dieser fünf Bestimmungen beträgt 73.61 %.

Wasserstoff-Bestimmung.

Verwandte Substanz.	Gebildetes Wasser.	H
0.2088 g	0.0082 g	0.43 %

Stickstoff-Bestimmung.

Verwandte Substanz.	Gefundener Stickstoff.	N
1. 0.1510 g	0.0643 g	6.05 %
2. 0.1529 g	0.0642 g	5.96 %

Der nach der DUMASchen Methode gefundene Stickstoffbetrag war 6.00 %, und der Durchschnitt dieser drei Stickstoffbestimmungen beträgt ebenfalls 6.00 %.

Zwei Drittel dieses Stickstoffgehaltes wurde ausgetrieben, wenn unser Präparat der Einwirkung von Wasserstoff bei der höchsten, mit einem guten Verbrennungsofen erreichbaren Hitze ausgesetzt wurde. — Indem wir den Durchschnitt unserer Analysenresultate

73.60 % Mo — 6.00 % N — 0.43 % H — 19.96 % O (als Differenz)

als Basis unserer Berechnung annehmen, ergibt sich als die wahrscheinlichste empirische Formel: $\text{Mo}_5\text{O}_8\text{N}_3\text{H}_3$, welche auf verschiedene Weise geschrieben werden kann, um die enigmatische Zusammensetzung dieser Verbindung auszudrücken. So könnte sie mit $\text{MoO}(\text{NH})_2 \cdot \text{MoONH} \cdot 3\text{MoO}_2$, oder $4\text{MoO}_2 \cdot \text{Mo}(\text{NH})_3$ bezeichnet werden und würde dann im letzteren Falle mit Recht Tetramolybdänylmolybdänimid genannt werden können. Unsere Verbindung ist luftbeständig, Salzsäure affiziert sie nicht, während Salpetersäure vom spez. Gew. 1.42 eine energische Verbrennung derselben herbeiführt. Verdünnte Alkalien greifen sie nur sehr langsam an, und beim Zusammenschmelzen mit kaustischem Kali giebt sie Ammoniak ab. Im Sauerstoffstrom erwärmt, oxydiert sie sich langsam. Die schwarze Verbindung giebt, in Stickstoffgas erhitzt, Wasser ab und nimmt eine rötliche Farbe an. Eine Analyse dieses Präparats zeigt an, daß es wahrscheinlich Molybdändioxyd, gemischt mit einem sehr kleinen Betrag Nitrid, war: zum wenigsten wurden Spuren von Stickstoff bei der Prüfung vorgefunden. Eine weitere interessante Beobachtung war der Umstand, daß sich der schwarze Körper beim Eintragen in eine wässrige salpetersaure Silberlösung allmählich mit Krystallen metallischen Silbers bedeckte.

Wir erhielten unser erstes Produkt mehrere Male; Vorsicht ist jedoch geboten, und genau dieselben Bedingungen, wie von uns angegeben, müssen eingehalten werden, wenn die Bildung der Verbindung mit Erfolg begleitet sein soll.

Eine Prüfung der analytischen Resultate von UHRLAUB wird ergeben, daß eines seiner Präparate der von uns zuerst beschriebenen Verbindung sehr nahekommt. Er bezeichnet dieselbe als einen schwarzen „pseudomorphen“ Körper von der Zusammensetzung:

73.55 % Mo — 5.58 % N — 0.54 % H — 20.30 % O.

Die aus diesen Zahlen abgeleitete Formel differiert von der von uns angegebenen, und was noch mehr sagen will: Wenn wir UHRLAUB richtig verstehen, waren seine Präparate, welche aus Ammoniakgas und Molybdänsäure bereitet waren, sämtlich blauschwarz von Farbe und wurden in der Kälte von Salpetersäure nicht angegriffen.¹

¹ Siehe seine Dissertation, S. 13, 14, 17.

Es ist jedoch augenscheinlich, daß das von uns durch Einwirkung von Ammoniakgas auf Molybdänylchlorid erhaltene Präparat nicht das Amid ist, welches wir erwarteten. Da wir annahmen, daß vielleicht der von uns zur Vertreibung von endlichen Spuren eingeschlossenen Chlorammoniums angewandte Hitzegrad genügend gewesen sein möchte, um die Zusammensetzung des ursprünglich gebildeten Körpers zu verändern, ließen wir Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur auf Molybdänylchlorid einwirken und, sobald die Entwicklung von Chlorammonium aufhörte, das Schiffchen vollständig erkalten. Portionen des Präparats, welche in diesem Stadium des Verfahrens herausgenommen und mit kaltem Wasser geschüttelt wurden, zersetzten sich und bildeten eine Mischung von blau- und braungefärbten Massen. Die Möglichkeit, das Chlorammonium vollständig zu entfernen, wurde hierdurch außer allen Zweifel gestellt. — Hierauf führten wir einen Strom Kohlensäure in den Apparat ein und erwärmten gelinde, ohne jedoch unseren Zweck zu erreichen. Stickstoff an Stelle von Kohlensäure ergab kein besseres Resultat. Wir lösten dann das Molybdänylchlorid in reinstem erreichbaren Äther und leiteten Ammoniakgas in diese Lösung, erhielten aber Zersetzungsprodukte. Bei näherer Prüfung des Verhaltens von Molybdänylchlorid gegen Äther, ergab sich die Thatsache, daß im Moment der Berührung beider Substanzen ein gelinder zischender Ton bemerklich war und der Äther sofort eine starksaure Reaktion gegen Lakmus zeigte. Dieselbe Erscheinung wurde beobachtet, wenn reines Chloroform als Lösungsmittel verwandt wurde.

Erhitzt man Molybdänylchlorid allmählich in einer Atmosphäre von Ammoniak, bis das böhmische Glasrohr hellrot wird und setzt die Einwirkung des Gases eine Stunde lang fort, so erhält man als Produkt eine amorphe, metallische, schwarze Masse. Dieselbe gab, der Analyse unterworfen, folgende Resultate:

Molybdän-Bestimmung.

Verwandte Substanz.	Gefundene MoO_3 .	Mo
1. 0.1042 g	0.1061 g	67.87 g

Stickstoff-Bestimmung.

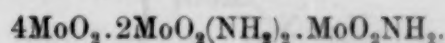
0.1025 g Substanz, mit Natronkalk verbrannt, gaben 7.00 % N.

Wasserstoff-Bestimmung.

0.1012 g Substanz, in einem Sauerstoffstrom erhitzt, gaben 0.0109 g Wasser = 1.19 % H.

67.87 % Molybdän,
7.00 % Stickstoff,
1.19 % Wasserstoff,
23.94 % Sauerstoff (als Differenz).

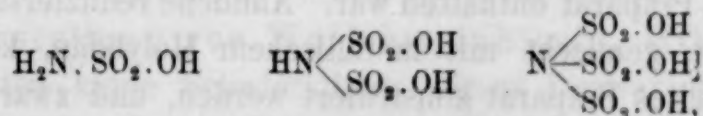
Die aus diesen Daten abgeleitete empirische Formel ist $\text{Mo}_7\text{O}_{14}\text{N}_5\text{H}_{10}$, welche auch geschrieben werden kann:



Verdünnte Alkalien haben auf diese Verbindung keine Einwirkung, jedoch giebt sie beim Zusammenschmelzen mit kaustischem Kali Ammoniak ab. Durch Behandeln mit kalter Salpetersäure wird sie in Molybdänsäure verwandelt, und zwar sehr energisch — unter Funkensprühen.

Außerdem wurden noch andere Produkte von uns erhalten; die Analyse derselben führte uns zu dem Schlufs, dafs, was uns sowohl als UHRLAUB anbetrifft, die Zusammensetzung des Derivats einzig und allein von der Zeitdauer abhängig ist, während welcher das Gas auf das Molybdänylchlorid einwirkte, und von dem bei dem Versuche eingehaltenen Temperaturgrade. Es ist uns höchst unwahrscheinlich, dafs das Amid $\text{MoO}_2(\text{NH}_2)_2$ — Molybdänylamid — nach dem von uns eingeschlagenen Verfahren dargestellt werden kann, denn es steht fest, dafs die Hitze, welche im Verlaufe der Reaktion bei der ersten Berührung des Ammoniaks mit dem Molybdänylchlorid entwickelt wird, einen sehr wesentlichen Einflufs auf die Zusammensetzung des Endproduktes ausübt.

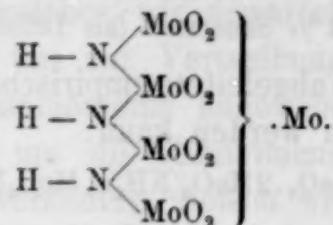
Wenn wir die Einwirkung bedenken, welche Ammoniakgas auf Schwefeltrioxyd und Sulphurylhydroxychlorid ausübt, indem es die Bildung von Verbindungen folgender Zusammensetzung herbeiführt:



so wirft sich die Frage auf: Sind nicht diese Produkte und die Methoden ihrer Darstellung Typen der Vorgänge und Resultate, welche nicht nur in unseren hier beschriebenen Versuchen, sondern auch in denen von TUTTLE und UHRLAUB eintraten — wenigstens insoweit, als die Einwirkung von Ammoniakgas auf Molybdänsäure in Betracht kommt? Sind die von ihnen erhaltenen Produkte, wie auch die unsrigen nicht ausschliesslich Rückstände von Amido-, Imido- und Nitrilomolybdänsäure?

Oben haben wir als Konstitutionsformel unseres ersten Produktes angegeben $\text{MoO}(\text{NH})_2 \cdot \text{MoONH}$, 3MoO_2 und $4\text{MoO}_2 \cdot \text{Mo}(\text{NH})_3$, aber

nach Betrachtung der Schwefeltypen würden wir vielmehr unsere empirische Formel $\text{Mo}_5\text{O}_8\text{N}_3\text{H}_3$ auf andere Weise, wie folgt, ausdrücken:



Wir begegnen hier mehreren reduzierten, aneinandergefügten Molybdänylamidgruppen, welche gemengt, jedoch nicht mit metallischem Molybdän chemisch verbunden sind. Indem wir auf das Verhalten des Produktes zurückblicken, welches wir, wie oben angegeben, graphisch darstellen, sei es uns erlaubt, die Thatsache hervorzuheben, daß es bei Berührung mit einer wässerigen Lösung von salpetersaurem Silber metallisches Silber niederschlug, und dieser Umstand ist, wie wir aus SMITHS¹ Mitteilung wissen, eine Eigentümlichkeit metallischen Molybdäns. Ferner wird man sich erinnern, daß beim Erhitzen unseres Produktes in einer Atmosphäre von Stickstoff ein rötlich gefärbter Körper entstand, welcher, wie aus der Analyse ersichtlich, annähernd der Zusammensetzung von Molybdändioxyd entsprach, und daß auch Spuren von Stickstoff darin vorgefunden wurden. Alle diese experimentellen Thatsachen haben in unserer graphischen Darstellung oben Ausdruck gefunden.

Das zweite von uns dargestellte Produkt war selbst noch aktiver, wenn es in eine salpetersaure Silberlösung eingetragen wurde, fällte das Metall ganz schnell und bewies unserer Meinung nach die Gegenwart einer noch größeren Menge metallischen Molybdäns, als in dem ersten Präparat enthalten war. Ähnliche reduzierte Molybdänylamidgruppen, gemischt mit metallischem Molybdän, könnten auch für unser zweites Präparat konstruiert werden, und zwar in Übereinstimmung mit dem von uns beobachteten Verhalten dieses Körpers.

Universität von Pennsylvanien, Chemisches Laboratorium, den 16. Mai 1893.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Juni 1893.

¹ Diese Zeitschr. 1, 360.

Einwirkung von Ammoniakgas auf Wolframylchlorid.

Von

EDGAR F. SMITH und OWEN L. SHINN.

Die von SMITH und LENHER in ihrer Untersuchung über die Einwirkung von Ammoniakgas auf Molybdänylchlorid erzielten Resultate veranlaßten uns, ähnliche Versuche mit Wolfram anzustellen, und zwar hauptsächlich vergleichshalber. Man wird sich erinnern, daß WOHLER¹ eine sorgfältige Untersuchung über das Verhalten von Ammoniak gegen Wolframsäure, sowie gegen Wolframchlorid ausführte. Es gelang ihm, bei seinem ersten Versuche, die Verbindung $3\text{WN}_2 + \text{W}_2\text{N}_2\text{H}_4 + 2\text{WO}_2$ darzustellen, und beim zweiten die Verbindungen $2\text{WN}_2 + \text{W}_2\text{N}_2\text{H}_4$, sowie $\text{W}_2\text{N}_2 + \text{WN}_2\text{H}_4$. Diese Versuche ergaben weder ein einfaches Nitrid, noch ein Amid. Sie dienten jedoch als Wegweiser für die späteren Untersuchungen von TUTTLE² und UHRLAUB,³ wenn auch ihre Endresultate in Wirklichkeit nicht die Produkte ergaben, welche sie darzustellen hofften. Die Versuche von SMITH und LENHER waren nicht erfolgreicher, wenn wir in Betracht ziehen, daß sie Molybdänylamid, $\text{MoO}_2(\text{NH}_2)_2$, darzustellen suchten.

Da ein ähnliches Resultat bei der Einwirkung von Ammoniak auf Wolframylchlorid, WO_2Cl_2 , natürlicherweise zu erwarten war, schien es uns der Mühe wert, die Reaktion soweit als möglich näher zu beleuchten; der Versuch wurde daher ausgeführt, und zwar mit Resultaten, welche späterhin Erwähnung finden.

Darstellung von Wolframylchlorid, WO_2Cl_2 .

Wir hatten keine Schwierigkeit, dieses Derivat durch direkte Einwirkung von trockenem Chlorgas auf Wolframdioxyd darzustellen. Freilich bildeten sich gleichzeitig geringe Mengen von Wolframoxytetrachlorid, jedoch wurden dieselben mit größter Leichtigkeit und schnell eliminiert, indem wir das WO_2Cl_2 einer gelinden Wärme in einem Strom von Kohlensäure aussetzten. Das wiederholt sublimierte Präparat wurde bei den angestellten Versuchen verwandt.

Wolframylchlorid und Ammoniak.

Das Wolframylchlorid wurde in Porzellanschiffchen gebracht und diese in ein Rohr von böhmischem Glase eingeführt, durch welches

¹ Lieb. Ann. 73, 190. ² Lieb. Ann. 101, 285. ³ Inaug.-Diss., Göttingen, 1859.

ein lebhafter Strom trockenen Ammoniakgases geleitet wurde. Man wird sich erinnern, daß in dem Augenblicke, da das Gas bei gewöhnlicher Temperatur mit Molybdänylchlorid in Berührung kam, das letztere sofort eine tiefschwarze Farbe annahm und Wolken von Chlorammonium, Wasser, sowie große Hitze frei wurden. Bei der Behandlung von Wolframylnchlorid mit Ammoniak war kein Zeichen der Einwirkung ersichtlich. Das Chlorid blieb unverändert, selbst nachdem das Gas eine Stunde lang über dasselbe geleitet worden war. Es ergibt sich hier also ein bestimmter Unterschied in dem Verhalten dieser beiden ähnlich zusammengesetzten Chloride — MoO_2Cl_2 und WO_2Cl_2 — gegen Ammoniak, da das erstere äußerst energisch damit reagiert, während das zweite, wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur, absolut unthätig bleibt. Wurde das Wolframylnchlorid erhitzt, während es den Ammoniakdämpfen ausgesetzt war, so stellte sich langsam Reaktion ein; Chlorammoniumdämpfe bildeten sich, und nach einiger Zeit wurde die ganze Masse schwarz. Nur dann, als es einer intensiven Hitze ausgesetzt wurde, nahm das Produkt ein gleichmäßiges Aussehen an. Als die Bildung von Chlorammonium aufhörte, wurde das Schiffchen nebst Inhalt im Ammoniakgas abgekühlt und die metallische Masse während der Nacht über Schwefelsäure stehen gelassen, damit etwa anhaftendes Ammoniak absorbiert werde. Teile des Präparates wurden auch auf Chlor geprüft, dasselbe erwies sich jedoch als abwesend.

Wolfram-Bestimmung.

Das Material wurde mehrere Male in einem Porzellantiegel mit mäßig konzentrierter Salpetersäure zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde dann auf die Dauer von 15 Minuten direkt über der Flamme erhitzt. Die erhaltene Wolframsäure war hellgelb und frei von niedrigen Oxyden.

- a) 0.1025 g Substanz gaben 0.1106 g WO_3 = 85.75 % W,
- b) 0.1028 g " " 0.1108 g " = 85.49 % "

Stickstoff-Bestimmung.

Die Bestimmungen wurden durch Erhitzen der Substanz mit Natronkalk vorgenommen.

- a) 0.1054 g Substanz gaben 0.00744 g N = 7.06 % N,
- b) 0.1009 g " " 0.00665 g " = 6.60 % "

Wasserstoff-Bestimmung.

0.1609 g Substanz gaben 0.0028 g Wasser = 0.193 %.

Die angegebenen Prozentzahlen führen zu der empirischen Formel $\text{W}_4\text{N}_4\text{O}_4\text{H}_2$, welche auch graphisch so dargestellt werden könnte, daß sie das Vorhandensein von reduzierten Wolframylnamidgruppen wiedergäbe, gerade wie dies von SMITH und LENHER in ihrer Besprechung der Zusammensetzung der Produkte ausgeführt wurde, welche sie aus Molybdänylchlorid und Ammoniak darstellten.

Unser Wolframderivat ist pechschwarz und unlöslich in Wasser. Salzsäure greift es nicht an, während konzentrierte Salpetersäure dasselbe sehr schnell unter Funkensprühen oxydiert. Verdünnte Alkalien verändern es nicht, während Schmelzen mit kaustischem Natron Ammoniakgas frei macht. Beim Einführen desselben in eine wässrige Lösung von salpetersaurem Silber veranlaßt es die Ausscheidung von Krystallen metallischen Silbers. Wir nehmen an, daß dieses Verhalten die Gegenwart metallischen Wolframs in der Verbindung anzeigt, denn es wurde bereits bemerkt, daß metallisches Wolfram wie metallisches Molybdän¹ Silber quantitativ aus seinen Salzlösungen ausscheidet. In der Hoffnung, vielleicht einen direkten Beweis für die Gegenwart der Gruppe WO_2 (welche wir als gegenwärtig betrachten) zu erhalten, wenn wir unser Präparat in Schwefelsäure auflösten und die Lösung mit übermangansaurem Kali titrierten, machten wir den folgenden Versuch: Wir behandelten das schwarze Material mit Schwefelsäure (spez. Gew. 1.8) in zugeschmolzenen Röhren mehrere Tage lang bei Hitzegraden, welche zwischen $180-250^\circ$ variierten. Das Präparat blieb jedoch unverändert. Wir müssen uns daher damit begnügen, unser Produkt so darzustellen, wie wir es bereits gethan haben, und uns der graphischen Darstellung desselben, wie wir es mit dem Molybdänderivat thaten, enthalten, wiewohl wir der Analogie gemäß eine ähnliche Zusammensetzung ableiten könnten. Auch versuchten wir die Einwirkung von Ammoniak auf in Äther suspendiertes Wolframylchlorid (es ist in diesem Menstruum nicht löslich), sowie auf in Chloroform suspendiertes Wolframylchlorid, erhielten jedoch grüne Zersetzungsprodukte. — Unsere Versuche ergeben:

Erstens, daß Wolframylchlorid sich sehr verschieden von Molybdänylchlorid verhält, wenn es bei gewöhnlicher Temperatur einem Strome von Ammoniak ausgesetzt wird.

Zweitens, daß das Reaktionsprodukt kein wahres Amid, sondern aller Wahrscheinlichkeit nach eine Verbindung von reduzierten Amid-Molekülen ist, und

Drittens, daß metallisches Wolfram in dem Produkt gegenwärtig ist.

Universität von Pennsylvanien, den 23. Mai 1893.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Juni 1893.

¹ Diese Zeitschr. 1, 360.

Referate.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Über die Bedingungen der Bildung übersättigter Lösungen, von A. L. POTILITZIN. (*Journ. der russ. phys. chem. Ges.* 25, 73—75.)

Verfasser zeigte vor einigen Jahren (das. 21, 258), daß solche Körper übersättigte Lösungen geben, welche die Fähigkeit haben, unter den Versuchsbedingungen verschiedene Modifikationen oder verschiedene Hydrate zu bilden, und daß sich die Existenz der letzteren auf Grund der ersteren Bedingung voraussagen läßt (das. 21, 451). Versuche mit Calcium-, Baryum- und Strontiumbromat haben dargethan, daß der Mangel an Fähigkeit, übersättigte Lösungen zu bilden, damit zusammenhängt, daß diese Salze nur in einer Modifikation existieren. Verfasser nimmt an, daß diese Salze in den Lösungen keinerlei Veränderung (Bildung anderer Hydrate) erleiden. Die Salze krystallisieren mit 1 Mol. H_2O und verlieren dieses bei gewöhnlicher Temperatur selbst im trockenen Vakuum nicht. Nur solche Hydrate können übersättigte Lösungen geben, deren Dissoziationsspannung in trockener Luft bei gewöhnlicher Temperatur eine bedeutende Gröfse erreicht.

Brauner.

Veränderung der Lösungen beim Durchgange durch Kapillaren, von M. J. GOLDSTEIN. (*Protokoll der russ. phys. chem. Ges.* 24, 639.)

Der Verfasser behauptet, daß gewisse Salzlösungen beim Durchgange durch Kapillaren (pulverförmige Kieselsäure) manchmal konzentrierter werden. Bei der darauffolgenden Diskussion wurde besonders eingewendet, daß die Verdampfung des Lösungsmittels hierbei eine Rolle spielen mag.

Ferner behauptet Verfasser, er habe beobachtet, daß die latente Lösungswärme bei der Auflösung von fein zerriebenen Körpern geringer ist, als bei der Anwendung großer Stücke derselben, und zwar um eine Gröfse, welche der zum Zerreiben verbrauchten Arbeit entspricht. Hierzu bemerkt MENDELEJEFF, daß die latente Schmelzwärme unendlich fein zerriebener Körper danach gleich Null sein müßte.

Brauner.

Zur Abhandlung G. TAMMANN'S: Über die Permeabilität von Niederschlagsmembranen, von J. H. MEERBURG. (*Zeitschr. physik. Chem.* 11, 446—448.)

Die hier mitgetheilten Beobachtungen widersprechen der Porentheorie nicht. Doch scheint dem Verfasser die Auffassung TAMMANN'S von der Wirkungsweise der benutzten Membranen die richtige zu sein. (Vgl. diese Zeitschr. 2, 462, Ref., sowie Zeitschr. phys. Chem. 10, 255—264.)

Hofmann.

Einwirkung der Temperatur auf das Drehungsvermögen der Flüssigkeiten, von A. AIGNAN. (*Compt. rend.* 116, 725—727.)

Gemische von rechts- und linksdrehenden Flüssigkeiten, welche z. B. bei Natriumlicht inaktiv sind, zeigen bei Anwendung von Strahlen von größerer oder

geringerer Wellenlänge positive oder negative optische Aktivität. Denselben Einfluss übt eine Steigerung oder Herabminderung der Temperatur aus. COLSON hatte beobachtet, daß der Isobutylamyläther bei -30° das Vorzeichen der Drehung wechselt. AIGNAN sucht diese Erscheinung dadurch zu erklären, daß er in genanntem Äther zwei Arten Moleküle von entgegengesetztem Drehungsvermögen annimmt, oder einfacher noch dadurch, daß die Moleküle, wie bei der Weinsäure, sich im flüssigen Zustande zu polymerisieren vermögen, so daß also das dem einfachen Molekül des Körpers entsprechende Drehungsvermögen das bei höherer Temperatur beobachtete sein würde. *Rich. Jos. Meyer.*

Magnetische Rotation von Schwefel- und Salpetersäure und ihrer wässerigen Lösungen, sowie von Lösungen von Natriumsulfat und Lithiumnitrat, von W. H. PERKIN. (*Journ. chem. soc.* 63, 57—75.)

Bemerkung über die Brechungsindices und magnetischen Rotationen von Schwefelsäurelösungen, von SPENCER UMFREVILLE PICKERING. (*Journ. chem. soc.* 63, 99—103.)

Über die Brechung von Strahlen mit großer Wellenlänge in Steinsalz, Sylvin und Fluorit von HEINRICH RUBENS und BENJ. W. SNOW. (*Phil. Mag.* [5] 35, 35—45.) *Moraht.*

Über den Ursprung der Farbe; I. Beziehung von Molekular- und Atomvolum zur Farbe, von WILLIAM ACKROYD. (*Chem. News* 67, 27, 64—65, ferner 111—112, 147—148.)

Verfasser stellt das Gesetz auf: Ein Wachsen der Lichtabsorption nach der metachromatischen Reihenfolge ist von einer Steigerung des Molekular- und Atomvolums begleitet. *Moraht.*

Über das wahrscheinliche Spektrum des Schwefels, von JOSEPH SWEETMAN AMES. (*Chem. News* 67, 40.)

Eine Reihe von Linien, die sich auf Photographien des Wasserstoffspektrums vorfinden, ohne dem Wasserstoff eigen zu sein, hält Verfasser für Linien des Schwefelspektrums. *Moraht.*

Die Zersetzung von Silber-Chloracetat im Lichte der OSTWALDschen Affinitätstheorie, von J. H. KASTLE. (*Amer. Chem. Journ.* 14, 586—597.)

Moraht.

Die Thermochemie der Ionen, von OSTWALD. (*Zeitschr. physik. Chem.* 11, 501—514.)

Diese hochinteressanten Erörterungen können hier nicht im Auszug gebracht werden.

Über die Leitung der Elektrizität durch Metalle, von W. OSTWALD. (*Zeitschr. physik. Chem.* 11, 515—520.)

Abnorme elektromotorische Kräfte des Quecksilbers, von H. BRANDENBURG. (*Zeitschr. physik. Chem.* 11, 552—576.) *Hofmann.*

Über die Abhängigkeit der Löslichkeit eines festen Körpers von seiner Schmelztemperatur, von IW. SCHRÖDER. (*Zeitschr. physik. Chem.* 11, 449—465.)

Wir entnehmen folgenden, annähernd gültigen Satz: Die Löslichkeiten in gleichen Abständen von den Schmelztemperaturen für verschiedene feste Körper und in verschiedenen Lösungsmitteln sind dieselben. *Hofmann.*

Der Wert des mechanischen Wärmeäquivalents, abgeleitet aus einigen Versuchen, die zum Zwecke der Feststellung der Beziehung

zwischen der elektrischen und mechanischen Einheit ausgeführt wurden, zugleich mit einer Untersuchung über die Wärmekapazität des Wassers bei verschiedenen Temperaturen, von E. H. GRIFFITHS. (*Proc. Roy. Soc.* 53, 6—18.)

Die Hydrattheorie von Lösungen. Einige Verbindungen von Alkylaminen und Ammoniak mit Wasser, von SPENCER UMPREVILLE PICKERING. (*Journ. chem. soc.* 63, 141—195.)

Einige Versuche über die Diffusion von Substanzen in Lösungen, von SPENCER UMPREVILLE PICKERING. (*Phil. Mag.* [5] 35, 127—134.) *Moraht.*

Die Gefrierpunkte von Schwefelsäuren verschiedener Konzentration und der Schwefelgehalt der gefrorenen und ungefrorenen Teile, von J. THILO. (*Chem.-Zt.* 16, 1688—1689.)

Die Gefrierpunkte bilden eine unregelmäßige Kurve. Der H_2SO_4 -Gehalt des gefrorenen und flüssigen Teiles ist ungefähr an den Punkten der Kurvenmaxima und -minima gleich. Sonst ist der flüssige Teil reicher an SO_4H_2 . *Hofmann.*

Über die Bestimmung des Gefrierpunktes sehr verdünnter Salzlösungen, von H. C. JONES. (*Zeitschr. physik. Chem.* 11, 529—551.)

Die Arbeit enthält die Anwendung der früher beschriebenen Methode (Vergl. diese *Zeitschr.* 3, 473 Ref., *Zeitschr. physik. Chem.* 11, 110, sowie diese *Zeitschr.* 4, 312, Ref. bzw. *Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 547.) auf Kaliumsulfat, Chlorbaryum, Magnesiumsulfat, Chlorcadmium, Bromcadmium, Jodcadmium, Cadmiumnitrat und Chlorzink. Die Resultate stimmen im großen und ganzen mit den nach der Leitfähigkeitsmethode erzielten überein. *Hofmann.*

Die Dissoziation von Salzen in ihre Ionen durch Krystallwasser, von C. E. LINEBARGER. (*Amer. Chem. Journ.* 14, 604—606.)

Verfasser kommt zu dem Schlusse, daß Krystallwasser krystallisierte Salze in ihre Ionen dissoziiert, und stellt das allgemeine Gesetz auf, daß krystallwasserhaltige Salze mehr oder weniger in ihre Ionen zerlegt sind. *Moraht.*

Über die Wasserstoffabspaltung bei den sauren Salzen, von A. A. NOYES. (*Zeitschr. physik. Chem.* 11, 495—500.) *Hofmann.*

Die Dissoziation des Wassers, von J. J. WIJS. (*Zeitschr. physik. Chem.* 11, 492—494.)

Aus der bei der Einwirkung von Wasser auf Methylacetat eintretenden Verseifung berechnet Verfasser, indem er nur die Hydroxylionen berücksichtigt, den Bruchteil 0.1×10^{-7} vom Gehalt des Normalnatrons an den genannten Ionen für reines Wasser von 11° , was annähernd mit dem von OSTWALD aus der Leitungsfähigkeit des reinsten Wassers berechneten Werte übereinstimmt.

Hofmann.

Die Dissoziation des Wassers, von W. OSTWALD. (*Zeitschr. physik. Chem.* 11, 521—528.)

Aus der von KOHLRAUSCH bestimmten Leitfähigkeit berechnet Verfasser für den osmotischen Druck oder die Konzentration der Wasserstoff- oder Hydroxylionen im reinen Wasser zu 0.6×10^{-6} , wenn die der normalen Lösungen gesetzt wird. Aus der Theorie der Gasketten berechnet er 0.9×10^{-6} . Aus dem nahen Zusammenfallen beider Werte läßt sich schließen, daß die von KOHLRAUSCH beobachtete minimale Leitfähigkeit des Wassers 0.25×10^{-10} bei 18° mit ziemlicher Annäherung die wahre Leitfähigkeit des Wassers darstellt.

Hofmann.

Die theoretische Berechnung der Dampfdrucke gesättigter Dämpfe, von J. J. v. LAAR. (*Zeitschr. physik. Chem.* 11, 433—438.) Hofmann.

Anorganische Chemie.

Untersuchungen über etwaige Änderungen des Gesamtgewichtes chemisch sich umsetzender Körper, von H. LANDOLT. (*Sitzber. d. kgl. Preuss. Akad. d. Wissensch.* [1893] 301—334.)

Nachdem die PROUTSche Hypothese durch die Arbeiten von STAS und MARIGNAC vollständig widerlegt war, haben verschiedene Forscher versucht, auf anderen Grundlagen die Beziehungen der chemischen Atome zu einer Urmaterie zu erklären. Nach LOTHAR MEYER ist es denkbar, „dafs die Atome aller oder vieler Elemente doch der Hauptsache nach aus kleineren Elementarteilchen einer einzigen Urmaterie, vielleicht des Wasserstoffes, bestehen, dafs aber ihre Gewichte darum nicht als genaue Vielfache voneinander erscheinen, weil aufser den Teilchen dieser Urmaterie etwa noch gröfsere oder geringere Mengen der wohl nicht ganz gewichtlosen, den Weltraum erfüllenden Materie, welche wir als Lichtäther zu bezeichnen pflegen, in die Zusammensetzung der Atome eingehen“. Aus dieser und ähnlichen Hypothesen würde sich, wie Verfasser ausführt, die zulässige Annahme ergeben, „dafs, wenn in dem Moleküle einer Verbindung ein Element sich durch ein anderes ersetzt, an der eintretenden Gewichtsänderung auch die veränderte Menge des wägbaren Äthers Anteil hat. Somit könnte der Fall eintreten, dafs bei sehr genauer Wägung des Gesamtgewichtes zweier Körper vor und nach der chemischen Umsetzung nicht völlig gleich gefunden wird, indem eine gewisse Menge ponderablen Äthers aus- oder eingetreten ist.“ Verfasser stellt nun zur Prüfung, ob derartige für uns konstatierbare Gewichtsveränderungen überhaupt vorhanden und eventuell von derartiger Gröfse sind, dafs dadurch eine wesentliche Beeinflussung der Atomgewichte stattfindet, Untersuchungen über folgende Reaktionen an:

1. Umsatz von Silbersulfat und Ferrosulfat in Silber und Ferrisulfat;
2. Umsetzung von Jodsäure und Jodwasserstoffsäure in Jod und Wasser;
3. Überführung von Jod in Jodwasserstoff mit Hilfe von Natriumsulfid;
4. Umsetzung von Chloralhydrat und Ätzkali in Chloroform und Kaliumformiat.

Die experimentelle Ausführung dieser außerordentlich subtilen und höchst interessanten Untersuchungen ist im Original einzusehen. Die beobachteten Gewichtsänderungen für 100 g Reaktionsmasse schwanken zwischen — 0.146 mg (wahrscheinlicher Fehler ± 0.014 mg) und + 0.067 mg (wahrscheinlicher Fehler ± 0.006 mg). LANDOLT fafst dennoch das Endresultat dahin zusammen, „dafs bei keiner der angewandten Reaktionen sich eine Gewichtsänderung mit Bestimmtheit hat konstatieren lassen. Wenn solche dennoch bestehen sollten, so sind sie von einer derartigen Kleinheit, dafs dadurch die stöchiometrischen Rechnungen in keiner Weise beeinflusst werden. Demzufolge ist auch die der ganzen Arbeit zu Grunde gelegte Frage, ob die Abweichungen der Atomgewichte von ganzen Zahlen etwa davon herrühren, dafs bei den chemischen Umsetzungen der Körper eine gewisse Menge wägbaren Äthers aus- und eintritt, im verneinenden Sinne entschieden. Damit schließt sich der letzte Ausweg, welcher der PROUTSchen Hypothese noch offen geblieben war“.

Rosenheim.

Die periodische Anordnung der Elemente, von P. J. F. RANG. (*Chem. News* 67, 178.)

Verfasser schlägt eine neue tabellarische Anordnung der Elemente vor.

Rosenheim.

Ein neues System der Atomgewichte, zum Teil begründet auf die direkte Bestimmung der Molekulargewichte, von A. LEDUC. (*Compt. rend.* 116, 383—386.)

In seinen letzten Arbeiten hatte Verfasser seine mit größter Sorgfalt durchgeführten physikalischen Untersuchungen der wichtigsten Gase: Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff, mitgeteilt. Aus denselben ergab sich direkt das Molekular- und das Atomgewicht dieser Elemente. Durch Rechnung wird daraus das Atomgewicht anderer Körper abgeleitet. Im Silbernitrat ist das Verhältnis von $\text{Ag}:\text{NO}_3 = 1.7395$. Da nach den Untersuchungen von LEDUC $\text{NO}_3 = 61.61$ ist, so ergibt sich für Ag das Atomgewicht 107.17; Chlor erhält dann die Zahl 35.21 statt 35.457 (STAS) u. s. w. (Vergl. diese Zeitschr. 2, 265 Ref. und *Compt. rend.* 115, 11; diese Zeitschr. 3, 384 Ref. und *Compt. rend.* 115, 1072.) Rich. Jos. Meyer.

Über die Beziehungen zwischen den Perioden LOTHAR MEYERS und MENDELEJEFFS, von UGO ALOISI. (*Atti della R. Accademia dei Lincei.* [1893] 137.)

Sertorius.

Die Verteilung der spezifischen Gewichte der Elemente im periodischen Systeme, von UGO ALOISI. (*Atti d. R. Accademia d. Lincei.* [1893] 190.)

Verfasser untersuchte die Beziehungen, welche zwischen den spezifischen Gewichten der symmetrisch zu dem mittleren Elemente, bzw. der mittleren Gruppe gelegenen Elementen der L. MEYERSchen Perioden bestehen. Vergleicht man z. B. die Summe der spezifischen Gewichte von Na, Mg, Al mit der von P, S, Cl, so hat man fast gleich große Werte: 5.32 und 5.57 resp. 5.20. Dagegen ergeben sich in der ersten großen Periode für K, Ca, Sc 4.97, für V, Cr, Mn 19.5 und ferner für Cu, Zn, Ga 21.86, für As, Se, Br 13.6, also starke Differenzen. Diese werden jedoch ausgeglichen durch die achte Gruppe, denn die Summe von K, Ca, Sc, Fe, Co ist 21.37 und die von Ni, As, Se, Br 22.3. Analog verhält sich die zweite große Periode. Es haben also in den großen Perioden zwei Elemente der achten Gruppe zusammen mit den vier ersten eine Dichte, welche der des dritten Gliedes der achten Gruppe zusammen mit den vier letzten das Gleichgewicht hält. Daraus leitet Verfasser folgendes System ab:

K, Ca, Sc — Ti — Va, Cr, Mn, Fe, Co;
Ni, Cu, Zn, Ga — Ge — As, Se, Br;
Rb, Sr, Y — Zr — Nb, Mo(—), Ru, Rh;
Pd, Ag, Cd, Zn — Sn — Sb, Te, J.

Verfasser führt eine Reihe von Gründen an, die dafür sprechen, daß die Verwandtschaft von Co zum Fe und von Ni zum Cu größer ist, als die von Co zu Ni, und ebenso die von Rh zu Ru und von Pd zu Ag größer ist, als die von Rh zu Pd.

Sertorius.

Eine allgemeine Methode zur Berechnung der Atomgewichte nach den Ergebnissen der chemischen Analyse, von G. HINRICHS. (*Compt. rend.* 116, 695—698.)

Die Atomgewichte der meisten Elemente sind für $\text{O} = 16$ sehr annähernd ganze Zahlen oder ganze Einheiten $+ \frac{1}{2}$. Die Differenzen sind außerordentlich

gering, und erhält man bei der Division derselben durch das Atomgewicht sehr kleine Koeffizienten, welche die Abweichung für die Einheit darstellen.

Rosenheim.

Bestimmung der Atomgewichte durch die Grenzmethode, von G. HINRICHS. (*Compt. rend.* 116, 753—756.)

Die kritischen Studien über Atomgewichtsbestimmungen (*diese Zeitschr.* 3, 382 Ref.) haben Verfasser zur Verwerfung der Methode von STAS und zur Aufstellung folgenden allgemeinen Grundsatzes geführt: „Um das wahre Atomgewicht eines Elementes zu bestimmen, hat man eine Reihe von Experimentalbestimmungen mit von Versuch zu Versuch wachsenden Quantitäten Substanz auszuführen. Das wahre Atomgewicht ergibt sich dann nicht aus dem Mittel aller Versuche (STAS), sondern aus dem Grenzwert, welcher den sich der Grenze 0 nähernden Gewichtsmengen entspricht . . .“ Die Anwendung dieses Prinzipes wird an der Ableitung des Atomgewichtes des Wasserstoffes ($O = 16$) aus der Synthese des Wassers (Versuchsreihe von DUMAS) erläutert. (Vergl. hierzu *diese Zeitschr.* 3, 474.)

Rich. Jos. Meyer.

Magnetische Eigenschaften des flüssigen Sauerstoffes, von DEWAR. (*Chem. News* 67, 210—211.)

Verfasser bestimmt die verschiedenen physikalischen Eigenschaften flüssigen Sauerstoffes und stellt fest, daß das magnetische Moment desselben 1000 sei, das des Eisens zu 1 000 000 angenommen.

Rosenheim.

Die Verbindung von Sauerstoff und Wasserstoff, von H. N. WARREN. (*Chem. News* 67, 195.)

Verfasser entwickelt in kleinen geschlossenen Glasgefäßen Knallgas und beobachtet, daß stets nach kurzer Zeit heftige Explosion eintritt. Der Druck war ca. 180 Atmosphären stark.

Rosenheim.

Das Fortschreiten der Explosion in Gasen, von HARALD B. DIXON. (*Chem. News* 67, 39.)

Schlussfolgerungen aus einer vor der Royal Society verlesenen Abhandlung, die sich nicht im Auszuge wiedergeben lassen.

Moraht.

Die Lösung von Luft in Seewasser, von A. E. RICHARDSON. (*Chem. News* 67, 99.)

Da die Löslichkeit eines Gases in einer Flüssigkeit dem Drucke proportional steigt, muß das Seewasser in größeren Tiefen beträchtliche Mengen Luft gelöst enthalten. Beispielsweise muß nach RICHARDSON das Wasser in einer Tiefe von 1380 Fufs sein eigenes Volum und in einer solchen von 40 000 Fufs etwa das 29fache Volumen Luft absorbiert enthalten.

Moraht.

Notiz über die Übersättigung von Sauerstofflösungen in Wasser, von C. A. SEYLER. (*Chem. News* 67, 87.)

Einige Versuche bestätigen die GILLSchen Resultate, daß die gelöste Sauerstoffmenge weit höher ist, als dem Sättigungspunkt bei der Temperatur des Wassers entspricht (vergl. *diese Zeitschr.* 4, 156, Ref.), und erweisen nochmals die Wichtigkeit der Kenntnis der Temperatur zur Zeit des Entnehmens der Wasserprobe.

Moraht.

Ausdehnung des Wassers unter konstantem Druck und konstantem Volumen, von E. H. AMAGAT. (*Compt. rend.* 116, 779—783.)

Beobachtungen über eine Reihe von anderen Formen des Schnees bei sehr tiefen Temperaturen, von G. NORDENSKIÖLD. (*Compt. rend.* 116, 770—771.)

Rich. Jos. Meyer.

Die chemische Beschaffenheit der Atmosphäre von früheren geologischen Epochen bis auf die Jetztzeit, von F. L. PHIPSON. (*Chem. News* 67, 135—136.)

Historische Darlegung der verschiedenen Theorien über diesen Gegenstand.
Die chemische Beschaffenheit der Atmosphäre und ihre Beziehung zu geologischen Veränderungen, von J. MORRIS. (*Chem. News* 67, 209—210.)

Kurze Bemerkung zu der vorigen Abhandlung. Rosenheim.

Über die Superoxyde und sogenannten Doppelhalogenide, von DOUGLAS CARNEGIE. (*Amer. Chem. Journ.* 15, 1—12.)

ABC und AD seien zwei Moleküle; dann wirkt A mit der gleichen, aber entgegengesetzten Kraft auf BC ein, wie BC auf A, ebenso A auf D, wie D auf A. Daraus folgt, daß die Kraft, die ein Atom ausübt, für das Atom konstant ist: also muß nach CARNEGIE ein Molekül DBC existenzfähig sein. Ersetzt man nach diesem Grundsatz den Wasserstoff der beständigen Metallhydroxyde durch die Hydroxylgruppe, so würde man mit oder ohne Wasseraustritt zu Peroxyden kommen, die den Thatsachen nicht entsprechen. Doch lassen sich die Superoxyde nach dem Prinzip ableiten, den Wasserstoff in den beständigen Metallhydroxyden mit oder ohne Wasseraustritt durch den restierenden Atomkomplex des gleichen Metallhydroxydes zu ersetzen — z. B. entsteht durch Ersatz eines H in $\begin{smallmatrix} \text{H} & - & \text{OH} \\ \text{M} & - & \text{OH} \end{smallmatrix}$ durch den Rest $\begin{smallmatrix} \text{H} & - & \text{OH} \\ \text{M} & - & \text{O} - \end{smallmatrix}$ der Körper $\begin{smallmatrix} \text{H} & - & \text{OH} & \text{HO} & - & \text{H} \\ \text{M} & - & \text{O} & - & \text{O} & - & \text{M} \end{smallmatrix}$, bezw. $\begin{smallmatrix} \text{H} & - & \text{O} & \text{O} & - & \text{H} \\ \text{M} & - & \text{O} & \text{O} & - & \text{M} \end{smallmatrix}$. Für alle Gruppen des periodischen Systems durchgeführt, ergeben sich nach diesem Prinzip als mögliche Superoxyde für die

1. Gruppe: H_2O_2 bis H_2O_4 , bezw. K_2O_2 bis K_2O_4 ; — 2. Gruppe: $\text{MO}_2(\text{OH})_2$ und MO_2 ; 3. Gruppe: M_2O_4 , M_2O_5 und M_2O_6 ; — 4. Gruppe: M_2O_5 , M_2O_6 , M_2O_7 und M_2O_8 ; — 5. Gruppe: M_2O_6 , M_2O_7 und M_2O_8 ; 6. Gruppe: M_2O_7 und M_2O_8 ; — 7. Gruppe: MO_4 ; — 8. Gruppe: keines, da Hydrate von OsO_4 und RuO_4 nicht beständig sind. — Die Superoxyde müssen unbeständiger als die normalen Oxyde, durch Wasser und sehr verdünnte Säuren, wahrscheinlich unter Wasserstoffsuperoxydbildung, zersetzlich sein und als charakteristische Reaktion wahrscheinlich mit konzentrierter Schwefel- oder Salpetersäure ozonisierten Sauerstoff entwickeln.

Bei Anwendung des anfangs erwähnten allgemeinen Prinzips auf die Halogenverbindungen gelangt man für Gruppe I zu den Perhalogeniden KX_3 , KX_5 und KX_7 , — z. B. $\text{KJ}_3 \cdot \text{J} + \text{Cl}_3\text{J} - \text{J}_2 = \text{KJ}_3\text{Cl}_3$, ferner $\text{KJ}_3\text{Cl}_3 + \text{JCl}_3 - \text{J}_2 = \text{KJCl}_3 \cdot \text{Cl}_3$. — Gruppe II liefert die Doppelsalze KM_2X_3 , K_2MX_4 , K_3MX_5 u. s. w. bis K_6MX_8 ; — Gruppe III die Salze KM_2X_4 , K_2MX_6 u. s. w. bis K_9MX_{12} ; — Gruppe IV ergibt zwei Reihen von Doppelsalzen, und zwar:

1. KM_2X_5 , K_2MX_6 u. s. w. bis $\text{K}_{12}\text{MX}_{18}$ und 2. KM_2X_3 , K_2MX_4 u. s. w. bis K_6MX_8 .

Von einer Durchführung der nach CARNEGIES Theorie möglichen Perhalogenide für die übrigen Gruppen des periodischen Systems wird abgesehen, da zur Zeit noch zu wenig Beispiele von Doppelsalzen aus diesen Gruppen bekannt sind.

Im allgemeinen giebt es drei Klassen von Perhalogeniden: 1. Solche, welche nicht mehr Alkalihalogenid enthalten, als die Anzahl Halogenatome in dem Molekül des anderen Metallhalogenids; 2. solche, welche eine zwischen der ersten Klasse und der doppelten Menge liegende Zahl Alkalihalogenidmolekel enthalten; 3. solche, welche eine Anzahl Alkalihalogenidmolekel enthalten, die zwischen der zweifachen und dreifachen Menge der ersten Klasse liegt.

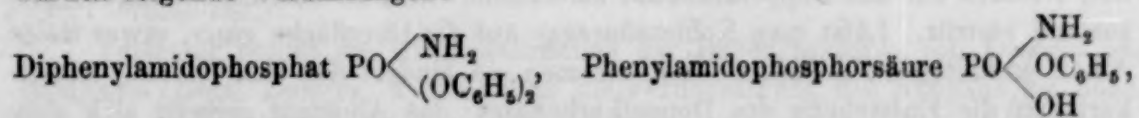
Die meisten bekannten Perhalogenide gehören zu der ersten Klasse, doch scheinen Ammoniumhalogenide geneigter zur Bildung von Doppelsalzen höherer Ordnung zu sein. Die Beständigkeit der Doppelsalze sinkt mit dem Steigen der Klasse, doch ist dieses Sinken geringer bei den Ammonsalzen, als bei denen der Alkalimetalle. Mannigfache Zwischenverbindungen sind nach CARNEGIES Theorie möglich und auch teilweise schon bekannt. *Moraht.*

Die Einwirkung von Metallen auf Salpetersäure; I. Reduktion von Salpetersäure durch Kupfer, von PAUL C. FREER und GEO. O. HIGLEY. (*Amer. Chem. Journ.* 15, 71—81.)

Sorgfältige Versuche führen zu dem Schlufs, dafs die einzigen Reduktionsprodukte von Salpetersäure vom spez. Gew. 7.40 im Überschufs durch Kupfer N_2O_3 und NO_2 sind, und zwar im Verhältnis von etwa 10% des ersteren und 90% des letzteren; Temperaturwechsel übt nur geringen Einflufs auf dieses Verhältnis aus. *Moraht.*

Über Amidophosphorsäure, von H. N. STOKES. (*Amer. Chem. Journ.* 15, 198—214.)

Von den durch Ersatz der Hydroxylgruppen in der Orthophosphorsäure durch die Amidogruppe möglichen Körpern sind die Amido- und Diamidophosphorsäure noch nicht bekannt. Denn der in FEHLINGS und LADENBURGS Wörterbuch als $PO.NH_2(OH)_2$ angegebene, von SCHIFF dargestellte Körper „Phosphaminsäure“ hat nach SCHIFF selbst die Zusammensetzung $PO.NH.OH$. Die sonst schwer darstellbare Amidophosphorsäure $PO.NH_2(OH)_2$ läfst sich durch Einwirkung von Ammoniak auf Phosphorsäureäther erhalten. Denn durch Auflösen von $PO.Cl.(OC_6H_5)_2$ in Alkohol und Zusatz von alkoholischem Ammoniak bildet sich in schönen Krystallen $PO(OC_6H_5)_2NH_2$, das durch Verseifen mit Ammoniak oder Baryt $PO.NH_2.(OC_6H_5)_2.OH$ und mit Kali- oder Natronlauge Amidophosphorsäure liefert. Die freie Säure entsteht durch Zersetzung des Bleisalzes durch Schwefelwasserstoff und Fällern mit Alkohol in feinen mikroskopischen Krystallen. Sie bildet saure und neutrale Salze, von denen die sauren ausnahmslos, die neutralen meist krystallin sind. Durch Kochen in wässriger oder angesäuerter Lösung zerfällt sie fast momentan in Ammoniak und Phosphorsäure. Die kalte Lösung hält sich kurze Zeit, geht dann aber schnell in primäres Ammonphosphat über. Kalte verdünnte Mineralsäuren beschleunigen die Zersetzung, doch ist das Produkt zunächst nicht Phosphorsäure, sondern eine Säure oder Säuregemisch, das einen weissen Silberniederschlag liefert. Bei 100° geht die freie Säure ohne Gewichtsverlust wahrscheinlich in Ammonmetaphosphat über; die sauren Salze geben beim Erhitzen Ammoniak ab und hinterlassen Metaphosphate. Krystallwasserhaltige neutrale Salze gehen zunächst in Ammonsalze über und hinterlassen später Pyrophosphate, mit Ausnahme des Silbersalzes. Dasselbe verliert bei 180° die Hälfte seines Stickstoffes als Ammoniak unter Bildung eines beständigen Pyrimidophosphats $NH \begin{matrix} PO(OAg)_2 \\ PO(OAg)_2 \end{matrix}$, das sich ohne Veränderung und ohne Gewichtsverlust auf Rotglut bringen läfst. Charakteristisch sind das in Wasser fast unlösliche saure Natriumsalz und das mit Ammonmagnesiumphosphat isomere neutrale Magnesiumsalz. Dargestellt wurden folgende Verbindungen:



Saures Ammonphenylphosphat, lange Prismen,

Ammonphenylamidophosphat $\text{PO} \begin{cases} \text{NH}_2 \\ \text{OC}_6\text{H}_5 \\ \text{ONH}_4 \end{cases}$, Silberphenylamidophosphat $\text{PO} \begin{cases} \text{NH}_2 \\ \text{OC}_6\text{H}_5 \\ \text{OAg} \end{cases}$,
leicht löslich in Wasser, Blättchen mit Perlglanz,

Baryumphenylamidophosphat, wasserlösliche Blättchen, — Bleiphénylamidophosphat, glänzende Blättchen, fast wasserunlöslich, — Saures Kalium-Amidophosphat, wasserlöslich, unlöslich in Alkohol, — Neutrales Kalium-Amidophosphat, sehr leicht in Wasser löslich, — Saures Natrium-Amidophosphat, hexagonale Kryställchen, kaum löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, — Neutrales Natrium-Amidophosphat, leicht löslich in Wasser, — Saures Lithium-Amidophosphat, schwer löslich, — Saures Ammon-Amidophosphat, leicht lösliche Nadeln, — Kalium-Ammon-Amidophosphat, leicht zersetzlich, — Saures Hydroxylamin-Amidophosphat, schwer löslich, — Saures Baryum-Amidophosphat mit $2\frac{1}{4}\text{H}_2\text{O}$, schwer löslich, — Neutrales Baryum-Amidophosphat + H_2O , schwer lösliche rhombische Plättchen, — Saures Calcium-Amidophosphat, schwer löslich, — Neutrales Calcium-Amidophosphat, schwer löslich, — Saures Magnesium-Amidophosphat + $3\frac{1}{4}\text{H}_2\text{O}$, unlöslich in NH_4Cl , — Neutrales Magnesium-Amidophosphat + $7\text{H}_2\text{O}$, merklich löslich in Wasser, leicht in verdünntem Salmiak, — Saures Mangan-Amidophosphat, wasserhaltig, schwer löslich, — Neutrales Mangan-Amidophosphat, weifs, amorph, — Saures Zink-Amidophosphat, schwer löslich in Wasser, — Neutrales Zink-Amidophosphat, weifs, amorph, merklich löslich, — Kobalt-Amidophosphate: sauer: schwer löslich; neutral: rot, amorph, — Nickel-Amidophosphate: sauer: schwer löslich; neutral: amorph, fast farblos, — Ferro-Amidophosphate: sauer: regulär, fast unlöslich in Wasser und NH_4Cl , löslich in NH_3 ; neutral: grünlich, amorph, — Ferri-Amidophosphate: beide weifs, amorph, unlöslich in Essigsäure, — Aluminium-Amidophosphat, weifs, amorph, löslich in Ammoniak, — Chrom-Amidophosphat, amorph, fast farblos, — Cupri-Amidophosphate: sauer: fast unlöslich; neutral: amorph, wenig löslich, — Cadmium-Amidophosphat, schwer erhältlich, leicht Doppelsalzbildung, — Blei-Amidophosphat, wenig löslich in Wasser, wohl das saure Salz. — Saures Silber-Amidophosphat, krystallin, merklich löslich in Wasser, leicht in HNO_3 und CH_3COOH , sowie NH_3 , nicht lichtempfindlich, — Neutrales Silber-Amidophosphat, krystallin, lichtunempfindlich, fast unlöslich in Wasser, löslich in HNO_3 und NH_3 , — Freie Amidophosphorsäure, mikroskopische Krystalle, unlöslich in Alkohol, leicht löslich in Wasser, giebt mit AgNO_3 ohne Zusatz von Ammoniak oder Alkohol keinen Niederschlag.

Moraht.

Das Atomgewicht des Bors, von W. RAMSAY und EMILY ASTON. (*Journ. chem. soc.* 63, 207—217.)

Die Bestimmung des Krystallwassers in reinem Borax ergab $B = 10.921$, die Umwandlung desselben in NaCl ergab $B = 10.952$ — 10.966 ($\text{O} = 16$, $\text{Na} = 23.05$, $\text{Cl} = 35.45$).

Moraht.

Zersetzung der Alkalialuminate durch Kohlensäure, von A. DITTE. (*Compt. rend.* 116, 386—388.)

Bei der Einwirkung einer Lösung von kohlensaurem Kali auf eine Alkalialuminatlösung bildet sich eine Fällung von $5\text{CO}_2 \cdot 3\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$; dabei wird Alkali frei, welches auf das Doppelkarbonat zersetzend wirkt, so dafs ein Gleichgewichtszustand eintritt. Läßt man Kohlensäuregas auf die Oberfläche einer, etwas freies Alkali enthaltenden Aluminatlösung strömen, so hindert das sich bildende Alkalikarbonat die Entstehung des Doppelkarbonates; das Aluminat zersetzt sich aber

unter Abscheidung der krystallisierten Verbindung $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Leitet man dagegen die Kohlensäure in die Lösung ein, so scheidet sich ein Gemisch von kohlensaurem Doppelsalz und krystallisierter Thonerde ab; läßt man dann die Lösung verschlossen stehen, so zersetzt sich das gelöste Aluminat allmählich, und das frei werdende Alkali zerlegt das Doppelsalz, so daß schließlich nur $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ sich abscheidet. Siehe *diese Zeitschr.* 3, 477 Ref. und *Compt. rend.* 116, 183.

Rich. Jos. Meyer.

Untersuchungen über das Samarium, von LECOQ DE BOISBAUDRAN. (*Compt. rend.* 116, 674—677.)

Einige spektroskopische Notizen. Vergl. *diese Zeitschr.* 4, 316, Ref.

Rosenheim.

Experimentelle Beiträge zur Kenntnis der Vorgänge bei der Verbrennung von Kohle in Luft, von R. ERNST. (*Chem.-Zt.* 17, Rep. 2.)

Der Anfang der CO^2 -Bildung liegt bei 400° und wächst die letztere bis zu 700° , woselbst sie ein Maximum erreicht. Nebenher entstehen nur geringe Mengen von CO. Bei höherer Temperatur wird allmählich das CO überwiegend, bis bei 995° und darüber hinaus nur noch CO auftritt.

Hofmann.

Eine merkwürdige Bildungsweise des Elementes Silicium, von H. N. WARREN. (*Chem. News* 67, 136—137.)

Zu einem Schmelzfluß von 4 Teilen Kieselfluorkalium, 1 Teil Chlorkalium und 2 Teilen Kaliumkarbonat wurde bei hoher Temperatur Aluminium gebracht, und es resultierte eine Legierung, die ca. 80% Silicium enthielt. Wurde dieselbe nun bei sehr hoher Temperatur weiter mit Aluminium behandelt, so wurden schön ausgebildete schiefe Oktaeder von reinem Silicium erhalten.

Rosenheim.

Gemischte Doppelhalogenide von Blei und Kalium, von CHARLES H. HERTY. (*Amer. Chem. Journ.* 15, 81—104.)

Aus Auflösungen von Bleijodid in wässrigen Bromkaliumlösungen scheiden sich nur Gemenge von KPbJ_3 und KPbBr_3 aus; trotz aller Mühe wollte es nicht gelingen, Körper wie $\text{PbJ}_2 \cdot \text{KBr}$, oder $\text{PbBr}_2 \cdot \text{KJ}$ darzustellen.

Moraht.

Weitere Untersuchungen bezüglich der Wismutmetallurgie, von EDWARD MATTHEY. (*Chem. News* 67, 63—64.)

Wolframo-Oxyd — ein neues Oxyd des Wolframs —, begleitet von Niob-Oxyd, von WM. P. HEADDEN. (*Amer. J. science (Sill.)* 45, 280—286.)

Die bei der früheren Darstellung von Eisenzinnverbindungen (*diese Zeitschr.* 3, 388, Ref.) erhaltenen Rückstände bestanden aus Gemengen von NbO und WO, meist im Verhältnis von $10\text{NbO} + 4\text{WO}$ und verhielten sich wie NbO. Aus dem mechanischen Gemenge liefs sich das Oxydul WO absondern; es bildet hexagonale Kryställchen von lichtgrauer bis zinnweißer Farbe mit Metallglanz, ist härter als Glas und giebt einen dunkelgrauen Strich. HCl, HF und H_2SO_4 , sowie kochende KOH wirken nicht merklich ein, HNO_3 und Königswasser verwandeln es in Wolframsäure. Die Krystalle halten sich an der Luft und unter Wasser, gehen aber bei Rotglut allmählich in Wolframsäure über, und zwar mit Volumvergrößerung und ohne Leuchten, wie bei NbO.

Moraht.

Über die Flüchtigkeit des Mangans, von S. JORDAN. (*Compt. rend.* 116, 752—753.)

Verfasser betont die Übereinstimmung der Beobachtungen von LORENZ und HEUSLER (*Diese Zeitschr.* 3, 225) über die Verflüchtigung des Mangans bei hohen Temperaturen mit den von ihm selbst erhaltenen Resultaten. Rich. Jos. Meyer.

Manganborat, seine Konstitution und Eigenschaften, von W. N. HARTLEY und HUGH RAMAGE. (*Journ. chem. soc.* **63**, 129—137.)

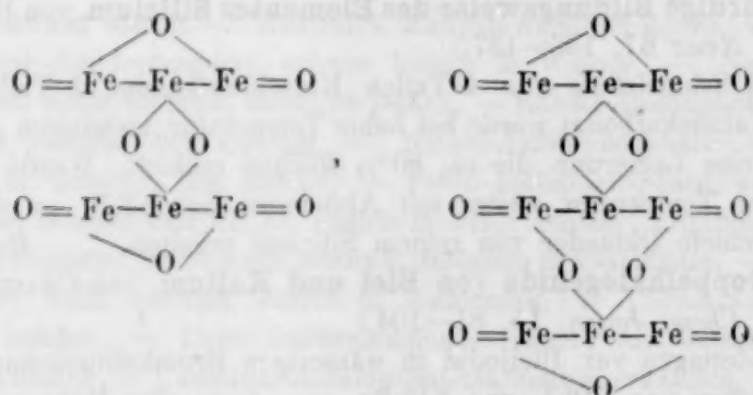
Borax fällt aus Mangansulfatlösung ein Salz, das nach dem Trocknen im Vakuum die Formel $\text{MnH}_4(\text{BO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, bei 100° $\text{MnH}_4(\text{BO}_3)_2$ besitzt; dasselbe verliert bei 170° abermals 1 Mol. H_2O , und das letzte bei beginnender Rotglut. Durch überschüssigen Borax und namentlich durch Zusatz von Natronlauge wird die Ausbeute gesteigert. Untersuchung der Löslichkeitsgrade in Wasser und einigen Salzlösungen bei wechselnden Temperaturen.

Die Hydrate von Mangansulfat, von C. E. LINEBARGER. (*Amer. Chem. Journ.* **15**, 225—248.) Moraht.

Die Konstitution magnetischen Eisenoxyds, von W. G. BROWN. (*Journ. Anal. and Appl. Chem.* **7**, 26—28.)

Als entsprechend der Anforderung, daß jedes Eisenatom vier- und jedes

Sauerstoffatom zweiwertig ist, stellt Verfasser die Formeln auf $\text{O}=\text{Fe}-\text{Fe}-\text{Fe}=\text{O}$,
oder polymer:



u. s. w., hält aber die Emmenssche Formel (*Diese Zeitschr.* **4**, 317. Ref.) für eine bessere Erklärung des chemischen und physikalischen Verhaltens des magnetischen Eisenoxyds.

Moraht.

Über ein Eisenchlorobromid, von C. LENORMAND. (*Compt. rend.* **116**, 820—823 und *Journ. Pharm. Chim.* [5] **27**, 503—506.)

Erhitzt man wasserfreies Eisenchlorür mit einem Überschufs von Chlor mehrere Tage lang im geschlossenen Rohr auf 100° , so erhält man leicht flüchtige, hygroskopische, undurchsichtige, dunkle Krystalle der Zusammensetzung FeCl_2Br ; dieselben sind in Wasser unter Wärmeentwicklung sehr leicht löslich, löslich auch in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Toluol. Die Verbindung giebt beim Erhitzen Brom ab, ist aber im geschlossenen Rohr mit einem geringen Überschufs von Brom sublimierbar. Sie entsteht in wässriger Lösung, wenn man eine neutrale Lösung von Eisenchlorür mit Brom versetzt; die dunkelrote Flüssigkeit zersetzt sich bald, wird sauer und enthält dann Eisenoxyd im kolloidalen Zustande gelöst.

Rich. Jos. Meyer.

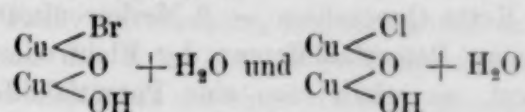
Über Nitro-Kupfer, von P. SABATIER und J. B. SENDERENS. (*Compt. rend.* **116**, 756—758.)

Eine Ergänzung der früher gemachten Angaben über die Einwirkung von Stickstoffdioxid auf Metalle (*diese Zeitschr.* **2**, 271 Ref.), Darstellung, Analyse und Eigenschaften des „Nitro-Kupfers“ Cu_2NO_2 enthaltend. Die Verbindung zeigt

alle Reaktionen des reinen Stickstoffdioxides und kann deshalb in vielen Fällen an Stelle desselben angewandt werden. *Rich. Jos. Meyer.*

Über ein dem Atakamit analoges Kupferoxybromid, von J. DUPONT und H. JANSEN. (*Bull. soc. chim.* [3] 9 [1893], 193—195.)

Durch Erhitzen von Kupferoxyd mit einer Kupferbromidlösung auf 200°, oder besser durch Erhitzen einer verdünnten neutralen Kupferbromidlösung allein auf 250°, wurde das Oxybromid $3\text{CuO} \cdot \text{CuBr}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in grünen, rhombischen Blättchen erhalten; die Verbindung ist also isomorph mit der entsprechenden Chlorverbindung, dem Atakamit, während BRUN, welcher dieselbe durch spontane Oxydation einer Lösung von Kupferbromid in Bromkalium darstellte (*Bull. soc. chim.* [3] 2, 211), Krystalle von quadratischem Habitus erhielt. Analog wurde aus Kupferchlorid der Atakamit dargestellt. Beide Verbindungen verlieren bei 200° $\frac{2}{3}$, bei 250° den Rest ihres Wassers, indem CuO und CuCl_2 , resp. CuBr_2 zurückbleiben, woraus Verfasser auf die Konstitutionsformeln



schließen.

Rich. Jos. Meyer.

Über die Reduktion von Silbernitrat unter der Einwirkung des Lichtes, von M. ROUX. (*Journ. Pharm. Chim.* [5] 27, 510—511.) *Hofmann.*

Über die Zusammensetzung des durch Schwefelwasserstoff in einer Kalium-Iridiumchloridlösung erzeugten Niederschlages, von M. ANTONY. (*Gazz. chim. Ital.* [1893] 184.)

Bei Einwirkung von überschüssigem Schwefelwasserstoff auf eine wässrige Lösung von Kalium-Iridiumchlorid entsteht nach den Beobachtungen des Verfassers nicht Iridiumbisulfid, wie BERZELIUS und FELLEBERG annahmen, noch tritt eine Reduktion zu Iridiumchlorür, wie CLAUS angiebt, oder Bildung von Kalium-Iridiums sesquichlorid und darauffolgender Niederschlag von Sesquisulfid ein, sondern es bildet sich eine Mischung von Bisulfid und Sesquisulfid, und der Gehalt an letzterem hängt von der Temperatur ab, bei welcher operiert wird. Bei 0° bildet sich nur sehr wenig Sesquisulfid, die Menge nimmt bei steigender Temperatur zu; bei kochender Lösung tritt zuerst Reduktion zu Sesquichlorid ein, aus dem man dann Sesquisulfid erhält. *Sertorius.*

Darstellung des Iridiumbisulfides und des Lithium-Iridiumchlorides, von M. ANTONY. (*Gazz. chim. Ital.* [1893] 190.)

Iridium zeigt in seinem Verhalten gegen H_2S große Analogie mit dem Gold. Verfasser wollte daher die Reindarstellung des IrS_2 in gleicher Weise versuchen, wie Au_2S_3 gewonnen wird, nämlich auf trockenem Wege. Scharf getrocknetes Lithiumchlorid wurde bei ca. 100° mit Iridium gemischt und die Mischung mit trockenem Chlor bei ca. 300° behandelt, die Masse dann mit Wasser aufgenommen und zur Krystallisation gebracht. Die bei 90—100° getrockneten Krystalle wurden bei —10° der Einwirkung von H_2S ausgesetzt, die Temperatur aber allmählich gesteigert bis ca. +4 oder +7°. Oberhalb +10° findet S-Abscheidung statt. Aus der Masse werden die Chloride durch Alkohol ausgezogen. IrS_2 ist ein braunes, luftbeständiges Pulver, das weder von HCl , noch von konzentrierter HNO_3 angegriffen wird. Rauchende HNO_3 oxydiert es zu Iridiumsulfat, Königswasser zersetzt es sehr leicht. Ammoniumsulfid und Polysulfid, ebenso Alkalisulfhydrate lösen es nicht. Beim Erhitzen unter Luftabschluss verliert es die Hälfte Schwefel. An der Luft erhitzt, giebt es (wie IrS) metallisches Iridium. *Sertorius.*

Über die Einwirkung von Ätzkali und Ätznatron auf reines Gold und Silber, von W. DITTMAR und D. PRENTICE. (*Journ. soc. chem. industr.* 12, 248—250.)

Verfasser schmelzen chemisch reines Ätzkali und Ätznatron in Gold- und Silbertiegeln, konstatieren, daß die Alkalien nach einem Schmelzen von 10 Minuten wasserfrei sind, und daß die Angreifbarkeit der Metalle von den wasserfreien Schmelzen eine sehr geringe ist. Gold wird fast gar nicht, Silber von Ätznatron sehr wenig, etwas mehr von Ätzkali angegriffen. *Rosenheim.*

Analytische und angewandte Chemie.

Elektrochemische Analyse, von R. BEHREND. (*Zeitschr. physik. Chem.* 11, 466—491.)

Setzt man in der Kette Quecksilber — $\frac{n}{10}$ Merkuronitrat, $\frac{n}{10}$ Merkuronitrat — Quecksilber, welche keine Potentialdifferenz der Elektroden zeigt, zu einer der Lösungen Merkuronitrat, so erhält man eine Potentialdifferenz in dem Sinne, daß das Quecksilber unter der mit Chlorkalium versetzten Lösung negativ wird gegen das unter der unveränderten Nitratlösung. In dem Augenblick nun, wo alles Merkuronitrat ausgefällt ist, steigt die Potentialdifferenz sehr schnell. Bringt man umgekehrt in einer Kette Quecksilber — Merkuronitrat — Chlorkalium — Quecksilber zu der Chlorkaliumlösung Merkuronitrat, so sinkt im Augenblick der völligen Ausscheidung des Chlors die Potentialdifferenz rapid, und man kann diese plötzliche Änderung benutzen, um den Punkt der völligen Ausfällung einer Merkuronitratlösung durch Chlorkalium, und umgekehrt, mit großer Schärfe zu erkennen. Auch auf Jodkalium, Bromkalium und wahrscheinlich auch Cyan, Rhodansalze läßt sich das Verfahren anwenden. *Hofmann.*

Über die zweckmäßigste Elektrizitätsquelle für chemische Laboratorien, von K. ELBS. (*Chem.-Zt.* 17, 97—98.)

Wo keine Dynamomaschine zu haben ist, bedient man sich nach ELBS am besten einer Kombination von Thermosäule mit Accumulatoren. *Hofmann.*

Die gleichzeitige Ausscheidung von Kupfer und Antimon durch den galvanischen Strom, von W. HAMPE. (*Chem. News* 67, 103.)

Bei der Elektrolyse antimonhaltiger Kupferverbindungen ist das ausgeschiedene metallische Kupfer stets durch Antimon verunreinigt. *Moraht.*

Zum mikrochemischen Nachweis des Schwefels, von F. EMICH. (*Zeitschr. anal. Chem.* [1893] 32, 163—167.)

Von der auf Schwefel zu prüfenden Substanz wird eine kleine gut gepulverte Probe auf einem Objektglas mit 5—25%iger Chlorcalciumlösung befeuchtet und dann je nach Bedarf längere oder kürzere Zeit der Einwirkung von Bromdämpfen ausgesetzt. Es bilden sich zahlreiche Gipskrystalle, die unter dem Mikroskop deutlich zu erkennen sind. Verfasser hat zahlreiche künstliche und natürliche Sulfide geprüft und findet, daß ein $\frac{1}{50000}$ mg Schwefel noch deutlich nachweisbar ist. Auch für einige organische Verbindungen ist die Probe anwendbar. *Rosenheim.*

Zur Bestimmung des Kaliums, von E. W. HILGARD. (*Zeitschr. anal. Chem.* [1893] 32, 184—185.)

Angabe einiger praktischen Handgriffe zur Reduktion von Kaliumplatinchlorid. *Rosenheim.*

Rasche Reduktion des Kaliumplatinchlorids, von H. BORNTÄGER. (*Zeitschr. anal. Chem.* [1893] 32, 188.)

Kaliumplatinchlorid wird in kochendem Wasser gelöst, durch flüssige Kaliseife ein Doppelsalz von Kaliumchlorid und Platinoleat gefällt, das beim Glühen im Porzellantiegel schnell ein schönes Platinmohr ergibt, welches durch Auswaschen mit heissem Wasser von Chlorkalium befreit wird. *Rosenheim.*

Zum Nachweis des Ammoniaks mit NESSLERS Reagens, von L. L. DE KONINCK. (*Zeitschr. anal. Chem.* [1893] 32, 188.)

NESSLERS Reagens giebt bei Gegenwart von Alkohol keine Reaktion auf Ammoniak. *Rosenheim.*

Über die Trennung des Strontians vom Kalk, von R. FRESSENIUS. (*Zeitschr. anal. Chem.* [1893] 32, 189—203.)

Verfasser untersucht eingehend die zur Trennung des Strontians vom Kalk angegebenen Methoden und kommt zu dem Resultate, dass, abgesehen von indirekten Methoden, Kalk und Strontian nebeneinander zu bestimmen, zu einer wirklichen Trennung nur die von H. ROSE verbesserte STROMEYERSche, die Behandlung der wasserfreien Nitrats mit einer Mischung gleicher Volumina absoluten Alkohols und Äthers empfohlen werden kann. *Rosenheim.*

Über die Reaktionen der Ferrisalze mit Sulfocyaniden, von J. H. GLADSTONE. (*Chem. News* 67, 1—3.)

Über die Reaktionen von Ferrisalzen mit Sulfocyaniden, von H. M. VERNON, (*Chem. News* 66, 177, 67, 66.)

Kontroverse zwischen VERNON und GLADSTONE; in analytischer Hinsicht von Wichtigkeit ist die abermalige Bestätigung der Thatsache, dass die Lösungen von Rhodaneisen ihre Farbe nicht proportional der Verdünnung ändern, sondern in weit höherem Grade. Vergleiche auch G. MANGANINI, *Rend. d. R. Accad. d. Lincei* 7, 104, sowie G. KRÜSS und H. MORAHT, *Diese Zeitschr.* 1, 399. *Morah.*

Einfache Trennung des Eisens von der Thonerde, von H. BORNTÄGER. (*Zeitschr. anal. Chem.* [1893] 32, 187.)

Eisen und Thonerde werden zusammen geglüht und gewogen, die Oxyde in Salzsäure gelöst, die Lösung mit Kalilauge neutralisiert und mit neutraler flüssiger Kaliseife behandelt. Es fallen Eisen- und Thonerdeoleat aus, doch muss in der Hitze gefällt und Überschuss der Seife vermieden werden. Der Niederschlag der Oleate wird auf dem Filter mit Petroleum behandelt, wobei das Eisensalz in Lösung geht, während die Thonerdeverbindung quantitativ zurückbleibt und verascht werden kann. *Rosenheim.*

Zur Trennung von Eisen und Aluminium, Mangan, Zink und Calcium, von B. KOSMANN. (*Stahl und Eisen* 13, 431.)

Statt mit Natriumacetat zu fällen, bewirkt Verfasser die Trennung der oben genannten Metalle durch Essigsäure und Ammoniak. Die Lösung wird erst mit Ammoniumkarbonat in der Kälte schwach überneutralisiert, dann mit Essigsäure behandelt, bis der Niederschlag gerade gelöst ist und dann der Überschuss von Essigsäure mit Ammoniak entfernt. Dies Verfahren soll mancherlei Vorzüge vor der Acetatmethode haben. *Rosenheim.*

Über die Verwendung von Nitroso- β -naphthol in der quantitativen Analyse insbesondere zur Trennung von Nickel und Kobalt, von G. v. KNORRE. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1893] 264—269.)

Verfasser giebt eine Zusammenstellung der mit seiner früher angegebenen Methode (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1885] 699) von ihm und anderen Forschern ge-

machten Erfahrungen und beschreibt einige neue Handgriffe für die Anwendung des Trennungsverfahrens. *Rosenheim.*

Über die analytische Behandlung des durch Schwefelwasserstoff in sauren Lösungen erzeugten Niederschlages bei gewöhnlichen Übungsanalysen, von M. ANTONY und E. NICCOLI. (*Gazz. chim.* [1892] 408.)

Die gebräuchliche Methode, die gefällten Sulfide nach ihrer Löslichkeit in Schwefelammonium in zwei Gruppen zu teilen, ist nicht streng exakt, da einige der als löslich geltenden Sulfide es nur zum Teil sind, während andere, als unlöslich betrachtete, doch teilweise in Lösung gehen, besonders bei Gegenwart löslicher Sulfide. Die Verfasser schlagen deshalb vor, den Niederschlag in drei Gruppen zu teilen: 1. Sulfide, die von Salzsäure zersetzt werden (Antimon, Zinn, Wismut, Cadmium, Blei); 2. Sulfide, die von Salzsäure nicht angegriffen, aber von Salpetersäure zersetzt werden (Arsen, Kupfer); 3. Sulfide, die weder von Salzsäure noch von Salpetersäure angegriffen werden (Quecksilber, Platin und Gold). *Sertorius.*

Über eine neue volumetrische Bestimmung des Quecksilbers, von M. LABORDE. (*Journ. Pharm. Chim.* [5] 27, 507—509.)

Im Sinne der Gleichung: $\text{SnCl}^2 + 2\text{HgCl}^2 = \text{SnCl}^4 + 2\text{HgCl}$ läßt sich die Titration ausführen mit einer Lösung von Zinnchlorür und einer solchen von Quecksilberchlorid zum Zurücktitrieren. Der nachteilige Einfluß freier Mineralsäuren wird aufgehoben durch Zusatz von Ammoniak und Ammoniumacetat. Das Ende der Reaktion bezeichnet das Auftreten der braungrauen Färbung des vorher weißen Niederschlages. *Hofmann.*

Eine volumetrische Methode zur Bestimmung von Blei, von F. C. KNIGHT. (*Chem. News* 67, 128—129, 137—139.)

Blei wird in Salpetersäure gelöst, nach Verdünnung der Lösung durch Natriumkarbonat gefällt, der ausgewaschene Niederschlag in Essigsäure gelöst und die Lösung nach Zusatz von 95%igem Alkohol mit Oxalsäure gefällt. Das Bleioxalat wird in Schwefelsäure gelöst und durch Permanganat die Oxalsäure titriert. Die Methode giebt gute Resultate. Sind andere Metalle, wie Wismut und Antimon, anwesend, oder werden Bleierze untersucht, so wird das Blei zunächst als Sulfat abgeschieden, dieses in Salzsäure gelöst und durch Zusatz von reinem Zink als Bleischwamm gefällt. Durch verdünnte Salzsäure werden daraus die noch etwa vorhandenen Metalle ausgezogen und dann, wie oben, verfahren. Vergl. auch diese Zeitschr. 4, 320, Ref. *Rosenheim.*

Über die Bestimmung von Jod in Halogensalzen mittelst Einwirkung von Arsensäure, von F. A. GOOCH und P. E. BROWNING. (*Chem. News* 67, 200—202.)

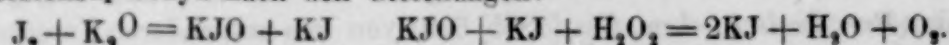
Vergl. C. FRIEDHEIM und R. J. MEYER, diese Zeitschr. 1, 407, sowie F. A. GOOCH und P. E. BROWNING, diese Zeitschr. 4, 178. *Rosenheim.*

Gasvolumetrische Bestimmung organischer Säuren und der Jodsäure, von H. KUX (*Zeitschr. anal. Chem.* [1893] 32, 129—163.)

Jodsaures Kali und Jodkalium setzen sich unter dem Einfluß von Mineralsäuren bekanntlich nach der Gleichung $5\text{KJ} + \text{KJO}_3 + 6\text{HCl} = 6\text{J} + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{KCl}$ um.

Schwächere organische Säuren bewirken dieselbe Reaktion, bedürfen aber dazu längerer Zeit.

Freies Jod reagiert nach BAUMANN (vergl. diese Zeitschr. 1, 260) mit alkalischem Wasserstoffsuperoxyd nach den Gleichungen:



Auf diesen Grundlagen baut Verfasser eine Bestimmungsmethode für organische Säuren auf. In dem Entwicklungsgefäß eines KNOP-WAGNERSchen Azotometers wird durch Einwirkung der organischen Säure auf eine Mischung von Kaliumjodid und Kaliumjodat Jod frei gemacht, dann alkalisches Wasserstoffsuperoxyd hinzugebracht und aus dem entwickelten Volumen an Sauerstoff der Gehalt der organischen Säure berechnet. Dieselbe Methode kann naturgemäß zur Bestimmung des Jodates angewendet werden.

Rosenheim.

Über einen verbesserten Stopfen für Mefskolben zur schnellen Messung von Flüssigkeiten, VON ALEX F. REID. (*Chem. News* 67, 159.)

Vgl. Figur im Original.

Moraht.

Beobachtungsmethode der Spektren leicht flüchtiger Metalle und ihrer Salze und Trennung ihrer Spektren von denen der alkalischen Erden, VON W. N. HARTLEY. (*Journ. chem. soc.* 63, 138—141.)

Benutzung geeigneter Flufsmittel, wie Borsäure, Bleiglas u. a., um die Verflüchtigung zu verlangsamen. Ferner werden bei Gegenwart alkalischer Erden diese in die schwer flüchtigen Fluoride verwandelt, wodurch ihre Spektren fast unsichtbar bleiben.

Moraht.

Quantitative Abscheidung des Eisens aus Metallsalzlösungen nach dem J. W. ROTHESchen Verfahren, VON H. WEDDING. (*Verhand. d. Ver. z. Bef. d. Gew.* [1893] *Vereinsnachr.* 84—93.)

Vergl. diese Zeitschr. 2, 272.

Über ROTHES Verfahren der Trennung des Eisens von anderen Körpern, VON A. LEDEBUR. (*Stahl und Eisen* 13, 333—335.)

Mitteilungen über die Handhabung des ROTHESchen Apparates.

Rosenheim.

Quantitative Bestimmung des Chroms im Eisen, VON G. GIORGÈS. (*Gazz. Chim. Ital.* [1893] 277.)

Die große Bedeutung des Chromgehaltes in Eisensorten macht eine einfache Methode der quantitativen Bestimmung wünschenswert, welche Verfasser in der volumetrischen gefunden zu haben glaubt. Das Eisen wird in einer Mischung von H_2SO_4 und HNO_3 gelöst, die Lösung mit $NaOH$ bis zu alkalischer Reaktion versetzt, dann mit $KMnO_4$ in der Hitze oxydiert, bis die rote Farbe auftritt. Die Lösung darf nicht zu stark alkalisch sein, um Bildung von K_2MnO_4 zu verhüten. Der Überschuss an $KMnO_4$ wird nach dem Erkalten mit H_2O_2 zerstört, das Ganze dann auf ein bestimmtes Volumen verdünnt und davon etwas abfiltriert. Das Filtrat wird mit H_2SO_4 angesäuert, mit SO_2 reduziert und $\frac{1}{10}$ $KMnO_4$ -Lösung bis zum Eintritt goldgelber Färbung zugesetzt.

Sertorius.

Über die Bestimmung des Chroms im Stahl, VON J. CLARK. (*Journ. soc. chem. ind.* 12, 340—341.)

Verfasser trennt Chrom von Eisen, indem er es als Phosphat ausfällt. Eine Lösung von 2—5 g Stahl in Salzsäure wird mit Ammoniak neutralisiert, bis ein bleibender Niederschlag vorhanden ist, und mit einem Überschusse von Natriumphosphat und der doppelten Menge Natriumsulfit oder -hyposulfit zehn Minuten lang gekocht. Der ausgewaschene Niederschlag wird geglüht und mit der achtfachen Menge eines Gemisches von 3 Teilen Ätznatron und 2 Teilen Magnesia geschmolzen. Das entstandene Chromat wird mit Eisenoxydulammoniumsalz titriert. — Weiterhin beschreibt Verfasser eine zweite ähnliche Methode, bei der Chrom durch Natriumsulfit als basisches Chromsulfit ausgefällt wird.

Rosenheim.

Über die Analyse von Ferrosilicium und kieselhaltiger Spiegel, von T. W. Hogg. (*Chem. News* 67, 27—28.)

Sind obige Körper nur fein genug gepulvert, so lassen sie sich durch Königswasser in 15 Minuten quantitativ zersetzen. *Moraht.*

Über Stahlgüsse, von SERGIUS KERN. (*Chem. News* 67, 104.)

Die Gegenwart von etwas Silicium im Stahl ist ein unvermeidliches Übel, wenn man guten Stahl erhalten will, ohne das Metall zu schmieden. *Moraht.*

Über eine einfache Siliciumbestimmung im Roheisen, von H. RUBRICIUS. (*Chem.-Zt.* 17, 101.)

Man löst in verdünnter Salzsäure von 1.15 spez. Gew. unter Erwärmen, verdünnt auf das sechsfache Volumen und filtriert. Das Filter wird nach dem Verkohlen mit Kaliumnitrat vollkommen zerstört. Die Schmelze wird mit 40%iger Salmiaklösung aufgenommen, auf das dreifache verdünnt, filtriert und die SiO_2 auf einem gewogenen Filter bestimmt. *Hofmann.*

Tabelle zur Berechnung der Phosphorsäure bei Anwendung von 0.5 g Substanz, von FL. SCHEIDING. (*Chem.-Zt.* 16, 1145.) *Hofmann.*

Bestimmungsmethode von Phosphor in Stahlsorten, von C. B. DUDLEY und F. N. PEASE. (*Journ. Anal. and Appl. Chem.* 7, 108—115.)

Nutzbarmachung der Vorzüge aller sonstigen Methoden nebst Beschreibung eines passenden Apparates. Vgl. die Figur im Original. *Moraht.*

Eine Schüttelmaschine für die Phosphorbestimmungen, von H. WIDOWISZEWSKI. (*Stahl u. Eisen.* 13, 430.)

Schmelzversuche mit phosphorhaltigen Eisenerzen, von KJELLBERG. (*Österr. Zeitschr. Berg- u. Hüttenw.* 41, 226—227. Nach *Wermländska Annalen* 1892.) *Rosenheim.*

Bericht über die technische Bestimmung von Zink, verlesen in einer Sitzung der Colorado Scientific Society. (*Chem. News* 67, 5—7, sowie 17—19.)

Vergleich der an gleichen Erzproben nach den in verschiedenen technischen Instituten gebräuchlichen Methoden erhaltenen Resultate. *Moraht.*

Magnesium-Zink-Eisen, von H. N. WARREN. (*Chem. News* 67, 78.)

Durch Elektrolyse von Magnesium-Natrium-Chlorid in Berührung mit Zink oder durch Einwirkung von Natriummetall auf diese Verbindung, sowie späteren Zusatz von Ferrochlorid erhält man eine sehr brüchige, äußerst leicht zu pulvernde Legierung, die das reine Magnesium als Lichtquelle in der Photographie und Pyrotechnik völlig zu ersetzen vermag und weit billiger ist. *Moraht.*

Die Zersetzung von Zinnschlacken nach der Fluoridmethode, von H. N. WARREN. (*Chem. News* 67, 16.)

Die Fluoridmethode gestattet die Trennung und Bestimmung von Zinn und Antimon in weniger als 1 Stunde. *Moraht.*

Nickel. (*Stahl u. Eisen.* 13, 325—331.)

Kürzere Monographie über Vorkommen, Darstellung, Eigenschaften, Verwendung des Nickels und über Eisennickellegierungen. *Rosenheim.*

Über den Einfluss von Aluminium auf den Kohlenstoff in Kohleisenlegierungen und über das spezifische Gewicht von Ferroaluminium, von F. W. Hogg. (*Journ. soc. chem. ind.* 12, 239—240. *Rosenheim.*

Das GREENE-Wahlverfahren zur Darstellung von Mangan und kohlenstofffreier Manganlegierungen, von F. LYNWOOD GARRISON. (*Chem. News* 67, 114—115.)

Mangandioxyd wird durch Schmelzen in einem mit geglühtem Magnesit ausgepolsterten Graphittiegel in reduzierendem Gasstrom zu Manganoxyd und dann durch granuliertes Aluminium zu metallischem Mangan reduziert. *Rosenheim.*

Die Anwesenheit und Bestimmung von Gold und Silber in Antimon und Wismut, von E. A. SMITH. (*Chem. News* 67, 195.)

Beschreibung einer neuen Probiermethode. (Vgl. *Journ. soc. chem. ind.* 12, 316—319.) *Rosenheim.*

Über die Rosafärbung von Calciumchloratlauge, von T. L. BAILEY und P. H. JONES. (*Journ. soc. chem. ind.* 12, 232—233.) *Rosenheim.*

Die Herstellung von gefälltem schwefelsauren Kalk aus den Ablaugen der Ammoniaksodafabrikation, von H. SCHREIB. (*Chem.-Zt.* 16, 1836.)

Aus der CaCl_2 -haltigen Lauge fällt man CaSO_4 , welches als Annaline verwendet wird. *Hofmann.*

Regenerativ-Gasofen für metallurgische Versuche, von W. BORCHERS. (*Stahl u. Eisen.* 13, 336.)

Ratschläge über die Behandlung der nicht verwerteten Gase bei dem Schwefel-Regenerations-Verfahren nach CHANCE-CLAUS, von J. W. KYNASTON. (*Journ. soc. chem. ind.* 12, 319—324.)

Die Wasserstofflampe als Probe auf entzündbare Gase und schlagende Wetter und ihre Anwendung bei der gewöhnlichen Sicherheitslampe, von F. CLOWES. (*Journ. soc. chem. ind.* 12, 326—327.)

Bemerkungen über die Mineralwasserfabrikation, von W. ZINKEISEN. (*Journ. soc. chem. ind.* 12, 341—345.)

Zur Frage der Laboratorium-Brenner, von NIC. TECLU. (*Journ. prakt. Chem.* 47, 535—536.) *Hofmann.*

Ein neuer Koch- und Destillierkolben, von THEOD. FREDERKING. (*Chem. News* 67, 39—40. D. R.-P. 63315.) *Moraht.*

Über Kupfer- und Eisenblasen für den Laboratoriumsgebrauch, von R. EBERT. (*Chem.-Zt.* 17, 36—37.) *Hofmann.*

Schwefelwasserstoffapparat mit mehreren Hähnen, von H. LÖNDAHL. (*Chem.-Zt.* 16, 1690—1691.) *Hofmann.*

Zur Analyse von Fischguano, Poudrette, Knochenmehl und dergl. Substanzen, von MATS WEIBULL. (*Chem.-Zt.* 16, 1689—1690.)

Verfasser verbindet mit der KJELDAHLschen Stickstoffbestimmung die Bestimmung der Phosphorsäure, indem er einen bestimmten Teil der schwefelsauren Lösung mit Ammoniak neutralisiert, mit Molybdänsäure die Phosphorsäure ausfällt und letztere in dieser Weise bestimmt. *Hofmann.*

Mineralogie und Krystallographie.

Untersuchung des Meteoriten von Groß-Liebenthal, von P. MELIKOFF und CH. SCHWALBE. (*Prot. d. russ. phys. chem. Ges.* 25, 7.)

Vergl. auch *diese Zeitschr.* 4, 323. *Brauner.*

Über das Vorkommen von Phosphaten in Nebraska, von ELTON FALMER (*Journ. Anal. and Appl. Chem.* 7, 95—98.) *Moraht.*

Ein Sodalith-Syenit und andere Gesteinsarten aus Montana, von WALDEMAR LINDGREN, mit Analysen von W. H. MELVILLE. (*Amer. J. science (Scill.)* 45, 286—297.)

Eine basische Schicht bei Hamburg, Sussex Co., New Jersey, die vermutlich Leucit enthält, von J. F. KEMP. (*Amer. J. science (Scill.)* 45, 298—305.) *Moraht.*

Analysen von Glaukonit aus Hanover County, Virginia, von M. B. CORSE und CHAS. BASKERVILLE. (*Amer. Chem. Journ.* 14, 627—628.)

Die Analysen ergeben, daß das Mineral ein Gemenge ist, dessen Bestandteile sich mechanisch nicht trennen lassen. *Moraht.*

Analyse von Paranthin aus Clay County, Nord Carolina, von W. N. BERKELEY. (*Amer. Chem. Journ.* 14, 628.)

Das Mineral läßt sich nach TSCHERMAK als Gemenge von Myonit und Marialith auffassen, oder als reiner Paranthin. *Moraht.*

Analyse von Tschernozem oder schwarzer Erde, von F. P. DUNNINGTON und T. C. WHITLOCK. (*Amer. Chem. Journ.* 14, 621.)

Die Analysen führen zu dem Schlufs, daß die amerikanische „schwarze Erde“ und der russische Tschernozem Abarten des gleichen Minerals sind. *Moraht.*

Analyse von Bildsäulenmarmor aus Rutland, Vermont, von J. T. DE BELL. (*Amer. Chem. Journ.* 14, 626.)

Derselbe steht dem karrarischen Marmor an Reinheit kaum nach.

Moraht.

Analyse von Kuproplumbit aus Butte City, Montana, von J. T. DE BELL. (*Amer. Chem. Journ.* 14, 620.)

Das analysierte Mineral entspricht annähernd der Formel $5\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{PbS}$.

Moraht.

Analyse von elektrischem Kalammin aus Wythe County, Virginia, von ARCHIBALD JONES. (*Amer. Chem. Journ.* 14, 621.)

Ausgesuchte Krystalle zeigten die Zusammensetzung $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{Zn}_2(\text{OH})_2\text{SiO}_3$. *Moraht.*

Über einen zu Makariwa bei Invercargill, Neu-Seeland, gefundenen Meteorstein, von G. H. F. ULRICH. (*Chem. News* 67, 63.) *Moraht.*

Salz ist Wärmeersatz, von C. OCHSENIUS. (*Chem.-Zt.* 16, 1953—1954.)

Verfasser glaubt, daß die Resultate von W. SPRING und LUCION: „Über die Entwässerung des Kupferoxydhydrates bei Gegenwart von Wasser“ (vergl. *diese Zeitschr.* 2, 195—220) die Entstehung wasserfreier Mineralien in sedimentären Schichten aufzuklären vermögen. Die Erklärung der Bildung der Erzlagerstätten scheint dadurch gegeben. *Hofmann.*

Die Sublimationsprodukte des Arsens.

Von

J. W. RETGERS.

§ 1.

Die Wichtigkeit des allbekannten Arsenspiegels, sowohl in toxiologischer Beziehung, als für die Lötrohrprobierkunst, war für mich Veranlassung, die Sublimationsprodukte des Arsens etwas genauer, als bis jetzt geschehen, zu untersuchen und zwar besonders auf mikroskopischem Wege.

Ausgangspunkt für diese Untersuchungen war insbesondere die Erforschung der sog. „amorphen Modifikation“ des Arsens, die mir ebenso zweifelhaft vorkam wie der „amorphe Phosphor“, und welche vielleicht ebensogut wie dieser mikrokristallinisch sein konnte.

Obwohl sich leider diese Frage wegen der absoluten Undurchlässigkeit dieser Arsenmodifikation für das Licht nicht so sicher entscheiden läßt wie bei dem roten Phosphor, welchen ich in meinem vorigen Aufsatz¹ als deutlich doppelbrechend beschrieb, so lieferten dennoch die bei dem Arsen angestellten Untersuchungen einige neue Ergebnisse, deren Veröffentlichung vielleicht einiges Interesse beanspruchen dürfte.

Weil das sog. „amorphe Arsen“ immer bei der Sublimation dieses Metalloids, sei es in einem indifferenten Gase, sei es auf gewöhnliche Weise, d. h. durch Erhitzen in einer unten geschlossenen, oben offenen Glasröhre (wobei also immer teilweise Oxydation stattfindet) entsteht, so habe ich besonders die Sublimationsprodukte des Arsens unter verschiedenen Umständen untersucht und die hierbei auftretenden, oft etwas komplizierten Erscheinungen zu erklären versucht.

Betrachten wir vorläufig die Sublimation in einer oben geöffneten Glasröhre etwas näher.

Erhitzt man ein Stück gediegenes Arsen in einer derartigen Röhre in der Gas- oder Spiritusflamme, so bilden sich neben den

¹ *Diese Zeitschr.* 3, 399; 1893. Auf die Bemerkungen des Herrn MUTHMANN über die Amorphie des roten Phosphors (*diese Zeitschr.* 4, 303 [1893]) hoffe ich bald zurückzukommen.

Verflüchtigungsprodukten des Arsens auch Oxydationsprodukte desselben.

Erstens muß ich auf die Thatsache, daß das Arsen hierbei nicht schmilzt, aufmerksam machen. Es ist dieses eins der besten Beispiele echter Sublimation, wobei also unmittelbarer Übergang des festen in den gasförmigen Zustand stattfindet, ohne daß auch nur die Spur einer dazwischenliegenden Schmelzung stattfindet. Die zartesten Details der Oberfläche: feine Anwachsstreifen, scharfe Kanten etc. bleiben vollkommen bei der Erhitzung bewahrt, es ist keine Spur einer Abrundung, welche auf Schmelzung deuten würde, wahrzunehmen.¹

Zweitens ist eine auffallende Thatsache, daß das Arsen, welches gewöhnlich matt und grauschwarz bis bronzefarbig aussieht,² bald nach kurzem Erhitzen seine eigene silberweiße, metallglänzende Oberfläche bekommt. Es ist dies insoweit wichtig, als das Erhitzen wohl das einfachste Reinigungsmittel der Arsenoberfläche darstellt und jedenfalls die in den Lehrbüchern³ angegebenen Mittel von LUDWIG⁴ (Erhitzen des Arsens mit ein wenig Jod), von BÖTTGER⁵ (Kochen des Arsens mit Kaliumbichromatlösung und Schwefelsäure) und von anderen (Behandeln des Arsens mit Natriumhypochloritlösung oder Chlorwasser) sowohl wegen der Einfachheit als wegen der Umgehung jeder fremden Substanz, welche leicht das Arsen verunreinigen könnte, vorzuziehen ist. Man hat das durch Erhitzen silberglänzend gewordene

¹ Es sei nebenbei bemerkt, daß man „flüssiges Arsen“ noch niemals gut beobachtet hat, sogar nicht bei hohem Druck. BERZELIUS (*Lehrbuch* 2, 251, 1844) sagt hierüber: „Man giebt an, das Arsen könne unter starkem Druck geschmolzen und, einmal flüssig gemacht, in Formen ausgegossen werden; eine Angabe, die wohl auf einem Irrtum beruht.“ Später haben LANDOLT (*Jahrb. Min.* 1859, 733) und MALLEY (*Chem. News.* 26, 97, 1872) Arsen bei hohem Druck in zugeschmolzenen, durch Eisenröhren geschützten, starken Glasröhren geschmolzen. Der Schmelzpunkt soll zwischen denen des Antimons (430° C) und Silbers (1000° C) liegen. — Das geschmolzene Arsen ist nämlich besonders interessant wegen der Frage, wie es eigentlich im flüssigen Zustande aussieht, d. h. ob es das Aussehen eines geschmolzenen Metalles besitzt, oder vielleicht anfangs gelb und durchscheinend, wie geschmolzener Phosphor (das sog. „gelbe Arsen“ BETTENDORFFS) ist, und erst nachher grau und krystallinisch wird. Wie ich jedoch später zeigen werde, beruht dieses sog. „gelbe Arsen“ auf einer unrichtigen Beobachtung.

² Nach BERZELIUS soll dies eine dünne Schicht des Suboxyds sein, nach GEUTHER (*Lieb. Ann.* 240, 208, 1887) jedoch auf eine Desaggregation (Rauherdung) der Oberfläche beruhen wegen einer Oxydation zu As_2O_3 . — Vermutlich ist letztere Ansicht die richtige.

³ Z. B. GRAHAM-OTTO, 2, 448; 1881; GMELIN-KRAUT 2, 547.

⁴ *Arch. Pharm.* [2] 97, 23 (1859). — ⁵ *Journ. pr. Chem.* [2] 2, 134 (1870).

Arsen zum Aufbewahren nur in einer Glasröhre (welche man nötigenfalls vorher noch luftleer machen, oder mit einem indifferenten Gase füllen kann) einzuschmelzen.

Dafs diese leichte Reinigung des Arsens durch Erhitzen nicht als solche angegeben wird, ist um so auffallender, als es schon eine sehr alte Beobachtung von GUIBOURT ist und im Lehrbuch von BERZELIUS erwähnt wird.¹

Betrachtet man das durch Erhitzen silberweifs gewordene Arsen² etwas näher, so sieht man, dafs es vollständig seine ursprünglichen Krystallflächen behalten hat. Sie zeigen, wie gesagt, alle ursprünglich vorhandenen Unebenheiten, die feinen parallelen Riefungen, die zarten dreieckigen Streifungen, die dem hexagonalen System, worin es krystallisiert, entsprechen. Einzelne kleine dreieckige Vertiefungen, die ursprünglich auf den Rhomboederflächen nicht vorhanden waren, sondern besonders nach längerer Erhitzung sich bilden, sind neu entstandene Ätzfiguren (Ätzgrübchen), und haben wir zugleich in diesem Falle ein interessantes Beispiel des Entstehens von Ätzfiguren durch blosses trockenes Erhitzen, statt wie gewöhnlich durch schwache Lösungs-, resp. chemische Angriffsmittel: die die Krystallflächen berührende heifse Luft oder der ungesättigte Arsendampf spielt also hier die Rolle eines Lösungsmittels.

Beim Erhitzen des Arsens in der Röhre bildet sich erst ein weifser Dampf von As_2O_3 , welcher sich leicht als mehlig, weifser Beschlag an der Röhrenwand kondensiert; später folgt der Arsenbeschlag, welcher immer aus drei sehr scharf getrennten Teilen oder Ringen besteht:

a) Am weitesten von der erhitzten Probe, also auf den weifsen As_2O_3 -Beschlag folgend, kommt ein sammetschwarzer, vollkommen undurchsichtiger Beschlag; dies ist der eigentliche Arsenspiegel, der nach der bis jetzt geltenden Ansicht aus dem schwarzen amorphen Arsen besteht;³

b) Ein brauner durchsichtiger Beschlag, der angeblich aus dem braunen Arsensuboxyd, As_2O , besteht;

¹ *Lehrbuch*, 5. Auflage, 2, 250; 1844.

² Das zur Probe angewandte Arsen war das grobkrySTALLINISCHE Arsen, wie es die Chemikalienhändler liefern.

³ Man soll sich sehr hüten, bei der Erhitzung diesen Spiegel mit der Flamme in Berührung zu bringen, er würde sofort in die andere Arsenmodifikation übergehen. Die Flamme soll also nur den unteren Teil der Röhre, wo sich das As befindet, berühren.

c) Am dichtesten bei der erhitzten Stelle ein silberweißser,¹ metallglänzender Beschlag, welcher schon bei oberflächlicher Beobachtung einen krystallinischen Habitus besitzt: es ist das gewöhnliche hexagonale Arsen, also identisch mit dem ursprünglich angewandten krystallinischen Arsen. Die ziemlich grob-krystallinische Struktur ist hier wohl Ursache, daß es sich nicht in einer so dicht zusammenliegenden Schicht absetzt, wie das schwarze Arsen.

Es sind die beiden (ziemlich breiten) Arsenanflüge also durch einen (meistens ziemlich schmalen) Ring von braunem Suboxyd getrennt.

Um die verschiedenen Sublimationsprodukte unter dem Mikroskop zu untersuchen, kann man nicht gut die Röhre selbst auf den Objektisch legen; es ist dies besonders bei starken Vergrößerungen, wo das Objektiv dem Gegenstand sehr genähert werden muß, höchst unbequem und gestattet kein genaues Beobachten. Man kann sich hier durch zwei Mittel helfen: entweder zerschlägt man die Röhre und beobachtet die Splitter mit der Innenseite nach oben unter dem Mikroskop,² oder man wiederholt die Sublimation in einem kleinen Porzellantiegel, welchen man mit einem flachen Objektglas bedeckt; verschiebt man dies (ein langes Objektglas ist hierzu besonders geeignet) während der Sublimation, so bekommt man die verschiedenen Sublimationsprodukte auf verschiedenen Stellen des Glases getrennt und kann das Glas bequem unter dem Mikroskop untersuchen.

Bei der mikroskopischen Betrachtung ergab sich folgendes:

¹ Streng genommen, wäre der Ausdruck „stahlgrauer“ besser, weil der Glanz des Arsens, obwohl sehr lebhaft, doch nicht ganz so weiß ist, wie der des Silbers. Es soll jedoch hier und im folgenden oft der Ausdruck „silberweißes Arsen“ gebraucht werden, um den Kontrast gegenüber der anderen Modifikation, dem „sammetschwarzen“, oder kürzer „schwarzen“ Arsen, deutlicher zu machen. Die Ausdrücke „krystallinisch“ und „amorph“ werden vorläufig vermieden.

² Es ist mit Rücksicht auf die spätere mikroskopische Untersuchung ratsam, die Sublimation in einer ziemlich weiten Probierröhre vorzunehmen, damit die Scherben nicht stark gekrümmt sind, was bei starker Vergrößerung wegen der geringen Entfernung des Objektivs unbequem ist. Die gewöhnlich bei Lötrohruntersuchungen angewandten dickwandigen, ziemlich engen Röhren sind also nicht geeignet. Dünnwandige weite Reagenzröhren sind viel besser. (Sehr geeignet wären Röhren mit einer oder zwei ebenen Stellen. Solche kommen aber nicht im Handel vor). Will man sauber arbeiten und den unregelmäßigen Splittern, welche beim Zerbrechen entstehen, entgehen, so schneidet man die Röhre mit einem Diamant in dünne Längsstreifen; man bekommt hierbei zugleich die Sublimationsprodukte in schönster Reihenfolge.

Das erste Produkt ist, wie dieses schon bei schwacher Vergrößerung direkt ins Auge fällt, das in schönen, ideal scharfen Oktaedern krystallisierende Arsentrioxyd As_2O_3 . Diese Oktaeder häufen sich zwar in dem rein weissen, mehligem Sublimate stark an, sind aber sonst in jedem Teile des Sublimats vorhanden, kommen also sowohl unter dem braunen Suboxyd, als unter den beiden undurchsichtigen Arsenbeschlägen vor.

Sie sind vollständig farblos und durchsichtig und zwischen gekreuzten Nicols vollkommen isotrop. Ihre Lichtbrechung ist jedoch stark ($n=1.75$), deshalb sind die Randschatten dunkel und breit. Durch Benetzung mit Jodmethylen verschwinden diese. Ihre Form ist das einfache Oktaeder mit scharfen Ecken und Kanten. Nur äusserst selten konnte ich ein Triakisoktaeder als schmale Kantenzuschärfung beobachten. Wegen ihrer unter dem Mikroskop auffallenden Grösse sind sie mit keinem anderen Produkte zu verwechseln und sofort als solche zu erkennen. Oft sind sie jedoch fein bestäubt durch das sammetschwarze Arsen und machen dann auf das unbewaffnete Auge, oder bei Beobachtung mit der Lupe, den Eindruck von schwarzen Oktaedern. Ich erwähne dies besonders, weil dies ein historisches Interesse hat, indem früher (1841) ELSNER diese schwarz bestäubten As_2O_3 -Oktaeder für oktaedrische Krystalle des schwarzen Arsens gehalten hat. Bei mikroskopischer Betrachtung ist diese Verwechslung nicht möglich: man sieht bei den schwarz bestäubten Oktaedern deutlich die farblose Substanz durch den schwarzen Staub hindurchschimmern.

Es kommt von den drei Modifikationen der arsenigen Säure, der amorphen, der monoklinen, der regulären As_2O_3 , nur letztere vor.¹

¹ Es sei mir erlaubt, an dieser Stelle eine kleine Beobachtung, welche ich über die Entglasung der amorphen, glasigen As_2O_3 machte, einzuschalten. Die eigentümliche, sphärolithische Struktur einiger mattweissen (krystallinisch) gewordenen Stellen liess mich vermuten, dass hier nicht die reguläre (oktaedrische), sondern die monokline (prismatische) Modifikation (der sog. Claudetit) vorkäme. Die Untersuchung im polarisierten Lichte erwies jedoch diese Vermutung als unbegründet, weil die matt gewordenen Stellen im Dünnschliff, oder in dünnen Splintern (nach Benetzung mit Jodmethylen) entweder isotrop, oder nur so schwach polarisierend waren, dass hier höchstens nur Spannungsdoppelbrechung vorliegen könnte, und von einer Zusammensetzung aus Claudetit, welcher nach DESCLOIZEAUX (welcher Forscher auch zuerst die Zugehörigkeit zum monoklinen System nachwies, während er früher immer für rhombisch gehalten war) stark doppelbrechend ist, keine Rede sein kann. Ausser dieser bekannten Trübung, welche nach den gründlichen Untersuchungen CL. WINKLERS (*Journ. pr. Chem.* **139**, 247; 1885) durch den Wasserdampf der Luft eingeleitet werden soll, soll das glasige As_2O_3

Wenden wir uns jetzt, ehe wir die beiden Arsenmodifikationen betrachten, zunächst zu der braunen, durchsichtigen Substanz. Dieselbe wird nach dem Vorgange von BERZELIUS¹ allgemein für das Arsensuboxyd angesehen, welches nach VON BONSDORFF As_2O zusammengesetzt ist.²

Betrachtet man den braunen, durchsichtigen Teil des Sublimates unter dem Mikroskop, so erblickt man besonders an den dünneren Stellen desselben,³ an denen es mit gelbbrauner Farbe durch-

auch noch beim Erhitzen eine vorübergehende Trübung erfahren, welche nach REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* 76, 144) identisch mit der Entglasung, nach WINKLER (l. c., 248) verschieden von dieser sein soll. Nach meinen Versuchen entsteht jedoch beim Erhitzen keine eigentliche Trübung, sondern nur ein oberflächliches Mattwerden, oder Korrosion durch das Verdampfen des As_2O_3 an der Oberfläche, wie man leicht sehen kann, wenn man die matt gewordenen Scherben in Jodmethylen gebettet unter dem Mikroskop betrachtet. Hiermit ist auch im Einklang die Erfahrung, daß diese Trübung bei weiterem Erhitzen wieder verschwindet, indem die Oberfläche des As_2O_3 durch anfangendes Schmelzen sich glättet. Eine ganz andere Trübung, die bisweilen auftritt, ist die, bei welcher in dem durch Erhitzen weich gewordenen As_2O_3 zahlreiche Dampfblasen sich bilden, also ein „Schaum“ entsteht, was sich leicht durch mikroskopische Betrachtung in Jodmethylen erkennen läßt. — Schliesslich sei mir noch gestattet, an dieser Stelle auf einen recht merkwürdigen Unterschied zwischen amorphem und regulärem As_2O_3 aufmerksam zu machen, nämlich ihr Verhalten gegen eine Goldchloridlösung. Bringt man etwas reguläres As_2O_3 (welches man am besten erhält durch das in eine Glasröhre sublimierte As_2O_3 -mehl, welches aus lauter losen Oktaedern besteht und durch zartes Klopfen zu lösen ist) in die gelbe AuCl_3 -Lösung, so findet keine Reduktion statt: die Oktaeder bleiben vollkommen frisch. Ein Scherben, oder etwas grobes Pulver von amorphem As_2O_3 wird dagegen sofort mit metallischem Gold überdeckt, welches sich außerdem in der Lösung reichlich ausscheidet. Es beruht dies wohl sicher auf der bekannten Erscheinung, daß amorphes As_2O_3 sich gut, reguläres As_2O_3 dagegen sich schlecht in Wasser löst. Erst durch das gelöste As_2O_3 findet die Goldreduktion statt.

¹ *Lehrbuch*, 2, 252; 1844.

² Daß dies braune Suboxyd nicht die Ursache ist für das Anlaufen des silberglänzenden Arsens an der Luft mit tombakbrauner bis schwarzer Farbe, wie BERZELIUS vermutete, zeigte, wie vorher erwähnt, schon GEUTHER, indem er das mattschwarz gewordene Arsenpulver durch wiederholtes Kochen mit destilliertem Wasser seines As_2O_3 -Gehaltes beraubte. Daß es sich hier nicht um Zersetzung des Suboxydes durch kochendes Wasser handelt, hiervon überzeugte ich mich, indem erstens das schwarz gewordene Pulver, in Jodmethylen bei starker Vergrößerung betrachtet, keine braunen durchsichtigen Stellen zeigte, und zweitens, weil umgekehrt das braune durchsichtige Sublimat in der Röhre durch langdauerndes Kochen mit Wasser nicht zersetzt wird, sondern vollkommen klar bleibt.

³ Sehr schön erhält man dieses braune Suboxyd bei der Sublimation aus einem Porzellantiegel auf der Glasplatte (Objektglas). Man erhält es dann besonders

sichtig ist, daß es eine gleichmäßige, äußerst zarte Haut auf dem Glase bildet, die nirgends eine Spur von Krystallbildung zeigt und zwischen gekreuzten Nikols bei jeder Dicke immer vollständig isotrop ist, so daß ich dies für nichts anderes als für einen vollkommen amorphen Körper halten kann. Eine zweite Thatsache, die durch die mikroskopische Untersuchung bestimmt erwiesen wird, ist die chemische Selbständigkeit des Arsensuboxyds. Es ist oft ein Streben unter Chemikern bemerkbar, ähnliche Suboxyde für Phantasiegebilde zu halten und sie als äußerst innige Mischungen von Metall (resp. Metalloid) und (höherem) Oxyd zu deuten. Inwieweit dies für andere Suboxyde gilt, will ich dahingestellt sein lassen; für das Arsensuboxyd gilt es jedoch sicher nicht; dies ist eine auch in den dünnsten Stellen immer durchsichtige, braun bleibende Substanz und durchaus keine Mischung von farblosem As_2O_3 und schwarzem Arsen.

Beiläufig sei aufmerksam gemacht auf die Ähnlichkeit des mikroskopischen Bildes an manchen Stellen des Sublimats (besonders des unteren Teiles des braunen Ringes) mit dem von Gesteinsdünnschliffen; die braune Suboxydgrundmasse mit den großen farblosen As_2O_3 -Oktaedern und den undurchsichtigen, metallisch glänzenden Arsenkrystallen erinnert an ein vulkanisches Gestein mit brauner, glasiger Grundmasse, farblosen Feldspaten und schwarzen Magnetiseisenkrystallen.

Wenden wir uns jetzt zu dem wichtigsten Teile unserer Aufgabe, zur Untersuchung der beiden Arsenmodifikationen.

§ 2.

Ehe ich in der Beschreibung und Deutung meiner eigenen Versuche weiter fortfahre, erlaube ich mir, zum besseren Verständnis eine kleine Übersicht der Ansichten über die allotropischen Arsenmodifikationen und ihre historische Entwicklung zu geben.

in dem äußerst zarten gelbbraunen Anflug, wenn man das Objektglas sofort, wenn diese Farbe sich erblicken läßt, entfernt. Recht gut entsteht es auch in einer weiten Glasröhre (z. B. im Reagensrohre). Auch erhält man es, wenn man ein erhitztes, also noch an der Oberfläche verdampfendes Stück Arsen auf Papier oder Porzellan fallen läßt. An der Berührungsstelle entsteht oft reichlich der braune Anflug, welcher, wenn man das dampfende Stück Arsen auf das Papier gleiten läßt, schöne braune, oft goldglänzende Streifen bildet.

Dafs es zwei deutlich verschiedene Modifikationen des Arsens giebt, war schon seit längerer Zeit bekannt. Am leichtesten unterscheiden sie sich durch die Farbe.

BERZELIUS¹ schreibt 1844 bei Gelegenheit einer Untersuchung der verschiedenen Modifikationen mehrerer Elemente:

„Von Arsen kennen wir zwei allotropische Zustände. Der eine, As_α , entsteht, wenn Arsen in Gasform mit einem anderen erhitzten Gase sich auf Teilen des Sublimationsapparates absetzt, welche nicht so stark erhitzt wurden. Es ist dunkelgrau, krystallisiert und oxydiert sich an der Luft, besonders bei etwa $+40^\circ$, wobei es zu einem schwarzen Suboxyd zerfällt. — Das andere, As_β , ist fast weifs, stark metallglänzend, hat ein gröfseres spezifisches Gewicht, als das vorher gefundene“ etc.²

Ich bemerke ausdrücklich, dafs BERZELIUS bei dem schwarzen As deutlich von „krystallisiert“ redet, jedoch nicht von „regulär“ spricht.

GUSTAV ROSE³ nimmt bald darauf (1849) ein „reguläres Arsen“ an, jedoch aus sehr sonderbaren Gründen, nämlich erstens sind nach ihm „die dimorphen, aber in der einen Form mit dem Arsenik isomorphen Metalle, das Iridium und Palladium in der zweiten Form regulär, daher zu vermuten ist, dafs das Arsenik mit diesen isodimorph, und in der zweiten Form also auch regulär sei“. Zweitens: „hat das in höherer Temperatur gebildete Arsenik, nach GUIBOUT, ein höheres spezifisches Gewicht, was bei dimorphen Körpern stets mit der Modifikation der Fall ist, die im regulären System krystallisiert ist“. Drittens „krystallisiert der in seinen Verbindungen mit dem Arsenik isomorphe Phosphor im regulären System“. — „Alles Gründe, die es wahrscheinlich machen, dafs das bei höherer Temperatur gebildete Arsenik, wenn es krystallisiert erhalten werden könnte, nicht eine zwei- und eingliedrige Form, wie der Schwefel, sondern eine reguläre annehmen würde.“

Es bedarf wohl kaum einer Auseinandersetzung, dafs all diese drei „Wahrscheinlichkeitsgründe“ fast vollständig falsch sind. Die

¹ *Pogg. Ann.* 61, 7; 1844.

² In der letzten (5ten) Auflage seines *Lehrbuches*, welches im selben Jahre, 1844, erschien, sind die zwei allotropische Modifikationen der Arsens nicht erwähnt. Vielleicht ist die Abhandlung in *Pogg. Ann.* 61, erst nach dem *Lehrbuch* erschienen. — Ich mache noch darauf aufmerksam, dafs in GMELIN-KRAUT (letzte Auflage) 2, 547, die BERZELIUSschen As_α und As_β irrtümlicherweise verwechselt worden sind.

³ *Pogg. Ann.* 76, 75; 1849.

Isodimorphie des Arsens mit dem davon chemisch grundverschiedenen Iridium und Palladium ist wohl einer jener merkwürdigen Phantasieauswüchse, wie sie die Litteratur des Isomorphismus zahlreich aufzuweisen hat.¹ — Der dritte Grund, daß die eine As-Modifikation regulär sein könnte, weil der mit As isomorphe Phosphor regulär ist, hat jedenfalls viel mehr Berechtigung, obwohl es im allgemeinen sehr gefährlich ist, auf diese Weise vorzugehen.² Ich weise z. B. auf S und Se, wobei man zwar von beiden eine monokline Modifikation hat, wo jedoch ein rhombisches Se, das mit dem gewöhnlichen Schwefel isomorph wäre, gar nicht existiert. — Überhaupt kann nicht genug darauf hingewiesen werden, daß die Thatsache, daß man nur sechs Krystallsysteme hat gegenüber einer unendlichen Zahl chemischer Körper, derartige nur gar zu leichte Spekulationen fast gänzlich verbietet.

Der zweite Grund, daß die regulären Modifikationen immer ein höheres spezifisches Gewicht haben als die anderen, ist schließlic nicht richtig, denn regulärer Phosphor ist leichter als hexagonaler, reguläres As_2O_3 ist leichter als monoklines etc. Es soll jedoch zugegeben werden, daß dies alles zu ROSES Zeiten noch nicht bekannt war und ihm vermutlich der reguläre Diamant, welcher schwerer als der hexagonale Graphit ist, vorgeschwebt hat.

Ich führe dies alles nur an, um zu zeigen, wie fast absolut wertlos solche Spekulationen sind, wie ROSE sie angestellt hat. Auf

¹ Es mag das wohl teilweise daher rühren, daß es der Mineraloge GUSTAV ROSE war, welcher dies schrieb. Sein Bruder HEINRICH, der Chemiker, würde sich wahrscheinlich mit diesem sonderbaren Isomorphismus von As mit den Platinmetallen nicht einverstanden erklärt haben; — ebensowenig wie mit dem ebenfalls sehr sonderbaren Isomorphismus von Schwefel und Arsen, welchen G. ROSE auf Grund der Formanalogie von FeS_2 (Markasit), FeSAs (Arsenkies) und FeAs_2 (Arseneisen) annehmen will, eine Ansicht, die leider noch bis heute fortexistiert hat. Ich habe früher an einer anderen Stelle (*Neues Jahrb. f. Mineral.* 1891, 1, 132) gezeigt, wie solche Formübereinstimmungen zwischen zwei einfachen Salzen und ihrem Doppelsalz nicht mit echten Isomorphismus verwechselt werden sollen und höchstens nur auf morphotropische Ähnlichkeiten zurückzuführen sind.

² Dies ist um so mehr wahr, weil damals, 1849, die hexagonale Phosphor-modifikation von HITTORFF (1865) noch nicht aufgefunden war. Man wußte also damals nichts anderes, als daß Phosphor nur regulär, Arsen nur hexagonal krystallisierte. Ein Schluss auf Isomorphismus war also damals sehr gewagt und kaum erlaubt. Erst später, als der hexagonale Phosphor entdeckt war, hatte der Isodimorphismus mehr Wahrscheinlichkeit. Merkwürdigerweise macht HITTORFF selbst den naheliegenden Schluss nicht, sondern geht mit der Annahme seines „amorphen Arsens“ vollständig von dem richtigen Wege ab.

diese Weise kann man, besonders mit Hülfe des Isomorphismus, fast alles beweisen, was man will.

Will man jedoch einen Wahrscheinlichkeitsgrund anführen, auf Grund dessen das labile Arsen regulär sein könnte, so kann dies nach meiner Ansicht nur die bekannte Thatsache sein, daß fast alle Elemente entweder regulär oder hexagonal krystallisieren,¹ und daß man in mehreren Fällen sogar beide Krystallsysteme an einem Elemente nachgewiesen hat. Weil das Arsen ebenfalls ein Element ist, so würde es schon aus diesem Grunde nicht unwahrscheinlich sein, daß neben seiner hexagonalen Modifikation noch eine reguläre existierte.

In einer Anmerkung (l. c., S. 76, Anm. 2) behauptet G. ROSE ferner, das reguläre Arsen sogar in Krystallen dargestellt zu haben durch Sublimation in einer Glasröhre. Er hat hier jedoch jedenfalls nicht das schwarze, leicht flüchtige Sublimat untersucht, sondern das metallisch glänzende, welches sich dicht neben der Probe absetzt und bekanntlich nur aus dem gewöhnlichen hexagonalen Arsen besteht, welches immer leicht in Krystallen zu bekommen ist. ROSE hielt sie für Würfel mit abgestumpften Ecken. Bekanntlich sind diese Arsenkrystalle Rhomboeder mit einem Winkel ($85^{\circ}4'$), der sich dem rechten sehr nähert, so daß sie äußerlich Würfeln sehr ähnlich sind.²

Merkwürdigerweise ist kein Wort gesagt über das schwarze leicht flüchtige Sublimat, den eigentlichen „Arsenspiegel“.

Auf diese Weise ist also das „reguläre Arsen“ in die Welt gekommen. Von einem Forscher der Autorität GUSTAV ROSE's mit drei „Gründen“ wahrscheinlich gemacht und sogar durch „Beobachtungen“ nachgewiesen!

Kein Wunder, daß es jetzt allgemein als solches in die Lehrbücher aufgenommen wird.

¹ Regulär sind: C (Diamant), Si, Ti, Ge, Th, P (gelb), V, Au, Ag, Hg, Cu, Pb, Ga, Cr, Fe, Ni, Pt, Ir, Os, Pd.

Hexagonal sind: C (Graphit), P (rot), Te, As, Sb, Bi, Zn, Mg, Be, Cd, Pd, Os, Ir.

In anderen Systemen kommen nur Bor und Zinn (quadratisch), Jod (rhombisch), Schwefel und Selen (rhombisch und monoklin) vor. Unsicher sind K, Na.

² Obwohl ROSE dies selbst erwähnt, will er dennoch bei seiner Meinung, daß die betreffenden Krystalle Würfel sind, bleiben. Es ist wohl lange ausgemacht, daß ROSE sich hier geirrt hat. Ein ähnliches Versehen machte derselbe Forscher, indem er die natürlichen Krystalle des Antimons und Wismuts für regulär ansah. (*Pogg. Ann.* 76, 144, Anm. 1.) In einer Notiz in demselben Bande (Seite X) wird dies jedoch berichtigt.

Der Vollständigkeit halber will ich noch erwähnen, daß vor BERZELIUS' und ROSE's Untersuchungen noch ein Forscher über Krystalle von regulärem Arsen geschrieben hat, namentlich ELSNER. Seine Untersuchungen datieren aus dem Jahre 1841.¹

Nachdem er erst vergeblich versucht hat, das Arsen durch den elektrischen Strom metallisch abzuscheiden, wie es bei den meisten Metallen möglich ist, versucht er es auf trockenem Wege.

„Da ich auf diese Weise (elektrolytisch) keine Krystalle vom Arsen erhalten konnte, so sublimierte ich in zwei übereinandergestülpten Schmelztiiegeln ein Gemisch von arseniger Säure mit Kohlenpulver und erhielt auf diese Weise regulinisches Arsenik in deutlich oktaedrischen Formen; nach älteren Angaben wurden ebenfalls als Krystallform des regulinischen Arsens Oktaeder und Tetraeder angegeben.“

ELSNER hat sich hier ohne Zweifel vollständig geirrt. Seine sog. „Arsenoktaeder“ waren weiter nichts, als verhältnismäßig große As_2O_3 -Oktaeder, welche durch einen Anflug von feinem Arsenstaub schwarz gefärbt waren.²

Es scheint überhaupt die Beobachtung von ELSNER nicht glaubwürdig befunden zu sein, denn, obwohl sie, soviel ich weiß, nicht bestimmt widerlegt worden ist, so wird sie doch weder von BERZELIUS (1844), noch von G. ROSE (1849) erwähnt.

Was weiter die von ELSNER genannten „älteren Angaben“ der Oktaeder und Tetraeder von Arsen betrifft, so weiß ich nicht, auf welche Forscher diese sich beziehen,³ aber jedenfalls beruhen sie auf unrichtiger Beobachtung, wahrscheinlich dadurch verursacht, daß man die Kombination R, oR für Oktaeder angesehen hat.

Im Jahre 1861 erscheint eine Arbeit von J. COOKE,⁴ welcher behauptet, das oktaedrische Arsen dargestellt zu haben durch Sublimation von Arsen in einem Wasserstoffstrom (resp. Zersetzung von Arsenwasserstoff durch die Hitze). Er hat jedoch deutlich wieder den Beobachtungsfehler gemacht, die Kombination von Rhomboeder und Basis für Oktaeder angesehen zu haben. RAMMELSBURG macht hierauf in seiner *krystallographischen Chemie* (S. 103) aufmerksam. (Auch beim Antimon, welches er durch Erhitzung von SbH_3 in

¹ Journ. pr. Chem. 22, 344, 1841. — ² GMELIN-KRAUT 2, 547.

³ Vermutlich stammen sie von HAÜY. Dieser Forscher giebt auch an, daß Antimon in „Oktaedern“ krystallisiert.

⁴ Amer. J. science (Sill.) [2] 31, 91, 1861.

Krystallen erhält, macht COOKE denselben Fehler, indem er sie für Oktaeder statt für Rhomboeder hält.)

Es sei hier nebenbei auf das reguläre Arsen aufmerksam gemacht, als Beispiel, wie leicht in der Deutung von Krystallformen undurchsichtiger Körper (wobei also die vorzügliche optische Kontrolle fehlt) sogar von sonst ausgezeichnet beobachtenden Krystallographen die störendsten Irrtümer gemacht werden können.

Wir haben also seit BERZELIUS und ROSE nur zwei krystallinische Arsenmodifikationen (eine sicher rhomboedrische, eine zweifelhaft reguläre).

Im Jahre 1865 kommt in dieser Ansicht eine Änderung, als HITTORFF¹ behauptete, daß dem Arsen ebenso gut wie dem Phosphor eine amorphe Modifikation zukommt. Dieser Forscher schreibt nämlich: „Das Arsen besitzt auch² einen amorphen metallischen Zustand, worauf schon BERZELIUS aufmerksam machte. Man erhält ihn, wenn der Dampf desselben rasch erkaltet. Wird nämlich Arsen im Wasserstoffstrome sublimiert, so setzt es sich in spröden, schwarzgrauen Krusten von muscheligem Bruch ab, welche beim Erhitzen vor der Verflüchtigung, wahrscheinlich unter Wärmeentwicklung, eine hellgraue Farbe annehmen und krystallinisch werden. Nirgends finde ich die Dichte dieses amorphen Zustandes angegeben. Ich fand sie für ganze Stücke der Krusten bei 17° C.: 4.69 und für das Pulver: 4.72, also beträchtlich kleiner, als die des krystallinischen Arsens (5.7).“

Durch diese kurze, in seiner bekannten Arbeit über den metallischen Phosphor eingeschaltete Notiz führt HITTORFF den Begriff „amorphes Arsen“ in die Wissenschaft ein.³ Schon der Anfang, daß BERZELIUS eine amorphe Arsenmodifikation erkannt haben soll, ist vollkommen unrichtig, indem dieser Forscher ausdrücklich von zwei krystallinischen Modifikationen spricht. Aus welchem Grunde hier der Ausdruck amorph gebraucht wird, ist nicht recht klar; daß das schwarze Arsen „undeutlich krystallinisch“ ist, mit dem deutlich krystallinischen, silberweißen Arsen verglichen, ist durchaus kein Grund, ersteres als amorph anzunehmen. Daß die Krusten des schwarzen Arsens

¹ *Pogg. Ann.* 126, 218; 1865. — ² D. h. ebenso gut wie der Phosphor.

³ Überhaupt ist HITTORFFS Ausdruck „amorphes metallisches Arsen“ recht sonderbar. Das schwarze Arsen, welches hiermit gemeint ist, ist durchaus nicht „metallisch“. Wie man sieht, ist es das Bestreben HITTORFFS, bei dem Arsen einen dem roten Phosphor (seinen sogenannten „amorphen metallischen Phosphor“) analogen Zustand zu creieren.

einen muscheligen Bruch haben, ist ebenfalls kein Grund für die Annahme der Amorphie, da bekanntlich oft prachtvoll krystallisierende Körper muschlig brechen. Ich komme später hierauf zurück. — HITTORFF gebührt nur das Verdienst, das geringe spez Gewicht des schwarzen Arsens bestimmt zu haben.

Die Einführung des Begriffes „amorphes Arsen“ ist, wie wir jetzt wohl bestimmt behaupten können, ein Schritt zurück von der richtigen Erkenntnis der Thatsachen. Der unglückliche Gebrauch des Ausdrucks „amorph“ bringt auf den vollständig unrichtigen Gedanken einer Analogie zwischen „amorphem“ Phosphor und „amorphem“ Arsen. Insoweit waren also die älteren Forscher, welche sehr weislich den Namen „amorph“ vermieden und die beiden Arsenvarietäten als krystallinisch annahmen, viel näher der Wahrheit.

Von HITTORFF ab bleibt der Name „amorphes Arsen“ leider bestehen und hat sich, ebenso wie „amorpher Phosphor“ in allen späteren Abhandlungen und Lehrbüchern bis zur Jetztzeit erhalten.

Im Jahre 1867 veröffentlicht A. BETTENDORFF eine Abhandlung¹ über die allotropischen Zustände des Arsens. Er sublimiert Arsen im Wasserstoffstrom und nimmt die altbekannte Erscheinung wahr, daß sich in der Nähe der erhitzten Stelle das metallische hexagonale und etwas weiter das „amorphe“ schwarze Arsen absetzt. Außerdem ist BETTENDORFF der erste, welcher Nachdruck legt auf die Erscheinung, daß neben den beiden Arsensublimaten, welche sich fest an das Glas der Röhre ansetzen, auch noch reichlich ein grauer Rauch gebildet wird,² welcher sich als „graues Pulver“ kondensiert und leicht in großen Mengen zu erhalten ist. Dieses Pulver besteht nach der Analyse aus reinem Arsen. BETTENDORFF untersuchte es auch mikroskopisch und beschrieb es, wie folgt:

„Das Pulver ist vollständig amorph und zeigt sich unter dem Mikroskop als aus kleinen perlschnurartig aneinandergereihten Kügelchen bestehend, ganz wie frisch bereitete Schwefelblumen.“

Weil die Dichte des grauen Pulvers 4.710 betrug, also fast genau identisch ist mit dem des schwarzen As des Arsenspiegels (4.69—4.72 nach HITTORFF, 4.710—4.716 nach BETTENDORFF), so ist

¹ Lieb. Ann. 144, 110; (1867).

² Nach BETTENDORFF soll sich hierbei ein gelber Arsendampf bilden, welcher sich zunächst als gelbes Pulver kondensiert und später in das graue Pulver verwandelt. Ich werde später dieses von keinem anderen Forscher bestätigte „gelbe Arsen“ behandeln.

— obwohl B. dies nicht nachdrücklich betont ist — das graue Pulver wohl identisch mit dem schwarzen As.

Das schwarze As des Arsenspiegels wird von BETTENDORFF nicht mikroskopisch untersucht; er gebraucht ähnlich wie HITTORFF, einfach den Ausdruck „amorphes glasglänzendes schwarzes Arsen“, untersucht also weder die Innenseite des As-Spiegels, noch dessen Bruch und betrachtet den Glasglanz (welcher selbstverständlich nicht der eigene Glanz des Körpers, sondern die künstlich glatte Oberfläche ist, welche es durch Festanlegen an die glatte Glaswand der Röhre erhalten hat) als genügenden Grund, um es als wirklich amorph anzunehmen.

Merkwürdig ist, was er über die auffallende Beständigkeit gegen chemische Angriffsmittel des schwarzen Arsens schreibt: „Während das krystallisierte silberglänzende Arsen an feuchter Luft schon in wenigen Stunden seinen Glanz verliert und von verdünnter Salpetersäure sehr leicht oxydiert wird, hält sich das amorphe schwarze Arsen wochenlang unverändert an feuchter Luft und wird von verdünnter Salpetersäure viel schwieriger angegriffen.“

Es ist diese Äußerung jedenfalls sehr auffallend, nicht bloß, daß man bei dem „amorphen“ Arsen, als labile Modifikation, eine viel leichtere Angreifbarkeit durch chemische Agentien erwarten würde, als bei der stabileren Modifikation, sondern auch die Tatsache, daß das schwarze Arsen viel feiner zerteilt ist (es bildet ein äußerst zartes Pulver, das mikroskopisch kaum aufzulösen ist, während das krystallinische Arsen verhältnismäßig große Rhomboeder bildet), würde eine viel leichtere Einwirkung chemischer Mittel vermuten lassen.¹

Es steht auch die Behauptung BETTENDORFF's im schroffen Kontrast zu der Äußerung BERZELIUS' (l. c., S. 6), welcher angiebt, daß das schwarze Arsen sich leicht schon bei 40° zu Suboxyd oxydiert, während das weiße metallglänzende Arsen unveränderlich ist an der Luft, sogar bei Temperaturen weit über 100°. — Dies weist also auf ein sehr leichtes Oxydationsvermögen für das schwarze Arsen hin.

Weil die mehr oder weniger leichte Angreifbarkeit der verschiedenen Teile des Arsenspiegels durch Chemikalien, besonders

¹ Wäre das schwarze Arsen wirklich amorph, so würde man dies sogar noch als dritten Grund anführen können für die Wahrscheinlichkeit der größeren Angreifbarkeit durch chemische Mittel, weil bekanntlich echt amorphe Stoffe sich leichter sowohl physikalisch als chemisch lösen, als die widerstandsfähigeren und stabileren krystallinischen Modifikationen.

was die Oxydationsfähigkeit betrifft (ich verweise hier auf die bekannte Unterscheidung der Arsen- und Antimonspiegel mittelst Natriumhypochlorit) auch in toxikologischer Beziehung von Interesse ist, so werde ich später auf diesen Teil der Frage näher zurückkommen.

Auf das merkwürdige höchst instabile gelbe Arsenpulver, welches BETTENDORFF (l. c., S. 112) gefunden haben will, komme ich, wie gesagt, ebenfalls später zurück.

Eine letzte Arbeit über die Arsenmodifikationen rührt von R. ENGEL¹ her. Er übernimmt leider ohne jede Kontrolle den Ausdruck „amorphes Arsen“, sonst gebührt ihm das Verdienst, auf die Gefahr der naheliegenden Vergleichung des amorphen Arsens mit dem amorphen Phosphor hingewiesen zu haben. Nach ENGEL entspricht das amorphe Arsen dem regulären Phosphor, das krystallinische Arsen dem roten Phosphor. Ganz merkwürdig ist es, daß ENGEL die so naheliegende Vermutung, ob das sog. „amorphe Arsen“ nicht eben wie der entsprechende gelbe Phosphor krystallinisch, und zwar ebenfalls regulär wäre, nicht aufgekomen ist.²

Im vorhergehenden war nur die Rede von den beiden Arsenmodifikationen, der schwarzen des eigentlichen Arsenspiegels und der weissen metallglänzenden des hexagonalen Arsens, welche immer bei der Sublimation des Arsens entstehen.

¹ *Compt. rend.* 96, 497, 1314; (1883).

² Es ist um so mehr schade, daß ENGEL den Ausdruck „amorphes Arsen“ gebraucht hat, weil seine Resultate Veranlassung geben können zur Generalisation auf amorphe Körper im allgemeinen. Was z. B. die Dampfspannung betrifft, so spricht sich LEHMANN (*Molekularphysik* 2, 42; 1889), welcher die ENGELschen Resultate aufnimmt, folgendermaßen aus: „Die Dampfspannung amorpher Körper ist stets größer als die der krystallisierten und die Sublimation der krystallisierten findet schwerer statt, als die der amorphen. So hat ENGEL gefunden, daß krystallisiertes Arsen nicht einmal bei 360° im Vacuum oder in einem indifferenten Gase sublimiert, amorphes dagegen schon bei 260°“. Der Satz ist natürlich richtig (z. B. echt amorphe Körper, wie glasiges As_2O_3 , sind leichter flüchtig und löslich als ihre krystallinischen Modifikationen, z. B. reguläres As_2O_3); aber er erstreckt sich wahrscheinlich nicht bloß auf amorphe, sondern auf labilere Modifikationen im allgemeinen, einerlei, ob diese amorph oder krystallinisch sind. So ist z. B. der labile gelbe Phosphor flüchtiger und löslicher, als der stabile, rote Phosphor, beide sind jedoch krystallinisch, und so ist jener Satz nur ein Unterteil dieses viel allgemeineren Gesetzes. Gerade in dem Fall des Arsens hat man es, wie ich später zeigen werde, nicht mit einem amorphen Körper, sondern mit einem Fall zweier krystallinischen Modifikationen zu thun.

Außerdem ist in der Litteratur Rede von zwei anderen Modifikationen, nämlich erstens: einer braunen oder gelben Modifikation, welche zuerst von BETTENDORFF und später von GEUTHER erwähnt wird, und zweitens: einer bis jetzt nur als Mineral angetroffenen Arsenmodifikation, welche sich durch die auffallende Spaltbarkeit von der gewöhnlichen unterscheidet.

Betrachten wir letztere zuerst.

Im Jahre 1823 beschrieb BREITHAUP in seiner *Vollständige Charakteristik des Mineralreiches*, S. 157 unter dem Namen Arsenglanz ein Mineral von der Palmbaum-Fundgrube bei Marienberg in Sachsen als eine Art gediegenen Arsens, welches sich von dem gewöhnlichen Arsen in mancher Beziehung unterscheidet, besonders aber durch seine auffallende Weichheit ($H=2$, bei gewöhnlichem Arsen $H=3$ à 4) und seine ausgeprägte monotome Spaltbarkeit. Dazu kommt noch die merkwürdige Eigenschaft des Entzündens an der Lichtflamme und des von selbst Weiterverglommens. Es war dies für BREITHAUP Veranlassung, es von dem gewöhnlichen Arsen abzutrennen und es als selbständiges Mineral zu bezeichnen unter dem Namen Arsenglanz, oder Hypotyphit.¹

Wie fast jede Beobachtung BREITHAUP'S² wurde auch diese später vollkommen bestätigt. FRENZEL³ traf diesen Arsenglanz mit den von BREITHAUP angegebenen Eigenschaften wieder an, und neuerdings hat HINTZE⁴ ihn wiederum entdeckt in einer Sammlung

¹ Nach dem von selbst Fortglimmen genannt.

² BREITHAUP war bekanntlich ein höchst origineller und scharf beobachtender Forscher, der sich wenig um herrschende Ansichten kümmerte und physikalische Unterschiede, die seinem Blick nicht entgingen, als wichtig genug zur Aufstellung neuer Mineralspezies erachtete. Folge hiervon war die Erschaffung einer großen Zahl neuer selbständiger Minerale, die sich nur durch geringfügige Differenzen von den gewöhnlichen unterschieden. Sie wurden damals, zu seiner Zeit, wenig beachtet, weil sie nur als hinderliche Komplikationen schienen. Später haben die meisten, damals nur mit den einfachsten Hilfsmitteln gemachten Beobachtungen BREITHAUP'S eine glänzende Bestätigung gefunden durch die feineren mikroskopischen und optischen Beobachtungen der Neuzeit. Als solche erwähne ich nur den Mikroklin, eine nur durch geringe Krystallwinkeldifferenzen von dem gewöhnlichen monoklinen Orthoklas abweichende Abart, die später von DESCLOIZEAUX auf optischem Wege als triklin erkannt wurde; den Wurzit, welchen BREITHAUP schon lange vorher als besondere hexagonale Modifikation (sog. „strahlige Blende“) abgeschieden hatte, u. s. w. Auch in unserem Fall mit dem Arsen hat er mit seiner Abtrennung des Arsenglanzes vom gewöhnlichen Arsen wiederum vollkommen Recht gehabt.

³ *Neues Jahrb. f. Miner.* 1874, 677. ⁴ *Zeitschr. f. Kryst.* 11, 606; 1886.

von Mineralen aus Chili. Auch hier traten wiederum dieselben Eigenschaften auf: die auffallende Weichheit, das merkwürdige Fortglimmen nach dem Entzünden und besonders die charakteristische monotome Spaltbarkeit. Letztere schließt schon direkt das reguläre System aus.¹

HINTZE findet weiter das hexagonale und tetragonale Krystallsystem auf Grund der langleistenförmigen Spaltungslamellen mit Recht sehr unwahrscheinlich, weil hier die monotome Spaltbarkeit nur nach der Basis gehen könnte und also die Spaltblättchen nur regelmäßige Sechsecke oder Quadrate bilden könnten. Es gehört deshalb wahrscheinlich einem der anderen Krystallsysteme (rhombisch, monoklin oder triklin) an, also einem System mit zwei optischen Axen, wenn das Mineral durchsichtig wäre.²

HINTZE schlägt vor, den BREITHAUPTSchen Namen Arsenglanz³ durch Arsenolampirit (mit Rücksicht auf den Metallglanz gegeben) zu ersetzen; ein Name, der schon Eingang in den tonangebenden mineralogischen Lehrbüchern gefunden hat.⁴

Wir haben es hier also nach Bestätigung durch drei ausgezeichnete Beobachter, wie BREITHAUPT, FRENZEL und HINTZE, ganz entschieden mit einer selbständigen Arsenmodifikation zu thun, und die entweder absichtliche oder unwillkürliche Ignorierung derselben seitens der chemischen Lehrbücher⁵ kommt mir nicht gerechtfertigt vor. Wir haben neuerdings beim Schwefel gesehen, wie nach den schönen Untersuchungen MUTHMANN'S⁶ die Zahl der Modifikationen eines Elementes viel größer sein kann, als ursprünglich vermutet wurde. An Versuchen, die BREITHAUPTSche Arsenmodifikation auf das gewöhnliche Arsen zurückzuführen, hat es nicht gefehlt. VON KOBELL

¹ Man sollte also nicht etwa meinen, daß man in diesem Arsenglanz das reguläre schwarze Arsen gefunden hat, wie außerdem auch schon das spezifische Gewicht (5.4) lehrt.

² Ich werde das Mineral also „zweiachsiges Arsen“ nennen, oder kurzweg „monoklines As“, obwohl dieser Name nicht zutreffend ist. Ich verweise hierfür auf die oben gegebene Erklärung, daß das rhombische und triklone System nicht ausgeschlossen ist.

³ Bei „Arsenglanz“ denkt man eher an ein den Antimonglanz ähnliches Mineral (also hier Auripigment).

⁴ GROTH, *Tabell. Übers.* (3. Aufl. 1889), S. 14. Ich möchte hierbei bemerken, daß ich eine Isomorphie zwischen diesem „monoklinen As“ und dem monoklinen „Soufre nacré“ als unwahrscheinlich, ja geradezu unmöglich betrachte.

⁵ Weder GRAHAM-OTTO noch GMELIN-KRAUT erwähnen es, sogar RAMMELSBERG nicht. Nur in der sehr zuverlässigen *Phys. Chem. d. Kryst.* von ARZRUNI (S. 35) ist es aufgenommen.

⁶ *Zeitschr. f. Kryst.* 17, 354; 1890.

z. B. behauptete dies auf Grund, daß jedes feinzerteilte Arsen das Fortglimmen nach der Entzündung zeigt. Der Arsenolampritis ist nun aber nicht so fein zerteilt, und die Unterscheidung mittelst dieser leichten Selbstverbrennung bleibt immer als ganz entscheidend gegenüber dem gewöhnlichen (ebenfalls nicht fein zerteilten) Arsen bestehen. Deutliche und nicht wegzuziffernde Abweichungen in den physikalischen Eigenschaften, die wiederholt bestätigt sind, finden wir in der geringen Härte und der glimmerähnlichen Spaltbarkeit. Der Unterschied im spezifischen Gewicht ist dagegen nach meiner Ansicht zu geringfügig (5.4 statt 5.7), um in Betracht zu kommen. — Wir haben es hier wahrscheinlich mit einem Fall zu thun, daß beide Modifikationen physikalisch wenig von einander abweichen¹ (beide sind schwer und metallglänzend) und beide schroff gegenüber dem fast vollkommen abweichenden „schwarzen“ Arsen stehen.

Nach meiner Ansicht ist also das weiche „monokline“ Arsen (Arsenolampritis) nicht wegzuziffern, sondern als eine selbständige Modifikation, die wir vielleicht später künstlich darzustellen imstande sind, zu betrachten.

Schließlich kommt noch in der Litteratur eine gelbe, oder gelbbraune Arsenmodifikation vor.

Bekanntlich ist Arsendampf durchaus nicht dunkel und undurchsichtig (z. B. etwa schwarzbraun, wie z. B. der Joddampf dunkelviolett ist), sondern zitronengelb und durchsichtig.² Daß das erste Kondensationsprodukt (im flüssigen oder starren Zustande) ebenfalls gelb wäre, hätte schon a priori nichts Unwahrscheinliches.

BETTENDORFF³ hat zuerst das gelbe Arsen beobachtet. Er schreibt hierüber: „Wird reines Arsen in einer schwer schmelzbaren Glasröhre im raschen Wasserstoffstrom sublimiert, so wird der ganze vordere Teil des Rohres mit einem hellgelben Rauch gefüllt, der sich, rasch absetzend, dunkelgelb und schließlich grau wird. Auffallend ist die anfänglich gelbe Farbe des (aus dem gelben Dampf

¹ Dergleichen fast vollkommen ähnliche Modifikationen eines Körpers, die wahrscheinlich nur auf einer geringen Änderung in der Polymerisation beruhen, sind ja bekanntlich mehrmals, z. B. beim Mikroklin und Orthoklas, konstatiert. Sie sind wohl zu unterscheiden von den physikalisch stark abweichenden Modifikationen, wie z. B. rotem und gelbem Phosphor, Diamant und Graphit etc., die wahrscheinlich sehr abweichend polymerisiert sind.

² LE ROUX, *Compt. rend.* 51, 171 (1860); nach SCHÜLER, *Chem. Zeitung* [1888] 271, ist es sogar farblos.

³ *Lieb. Ann.* 144, 112; 1867.

kondensierten) Pulvers und der zusehends erfolgende Übergang in Grau. Sehr wahrscheinlich ist dasselbe eine besondere Modifikation, die sehr rasch umgeändert wird. Ich habe mir sehr viel Mühe gegeben, diese gelbe Modifikation in einem haltbaren Zustande zu erhalten, allein es ist nicht gelungen.“

Diese Beobachtung wird später von keinem einzigen Forscher wiederholt oder bestätigt. ENGEL¹ glaubt nicht an diese gelbe Arsenmodifikation und hält die von BETTENDORFF beobachtete gelbe Farbe nur für die Farbe des Dampfes, welche alles gelb aussehen läßt. GEUTHER² macht hiergegen mit Recht aufmerksam, daß BETTENDORFF ausdrücklich von einem „gelben Pulver“ spricht. Ob GEUTHER selbst das gelbe Arsen gesehen hat, ist nicht ersichtlich; jedenfalls hat er es nicht ausdrücklich betont.

In den Lehrbüchern wird das gelbe Arsen nicht ausdrücklich als eine besondere Modifikation hervorgehoben. GRAHAM-OTTO (2, 449, 1881) und GMELIN-KRAUT (2, 548) erwähnen zwar beiläufig das BETTENDORFFSche gelbe Arsen, aber nicht als besondere allotropische Modifikation.

Ich möchte dieses gelbe Arsen in Verbindung mit dem mehrfach angegebenen braunen Arsen betrachten, die vielleicht beide identisch sein könnten, so daß also das entweder gelbe, gelbbraune oder braune Arsen als durchsichtige Arsenvarietät den beiden vollkommen undurchsichtigen schwarzen und silberglänzenden As-Modifikationen schroff gegenübergestellt werden könnte. Diese Konstatierung eines durchsichtigen Arsens würde um so mehr an Interesse gewinnen, weil es vielleicht dem gelben durchsichtigen Phosphor entsprechen und ebenso wie dieser die labilste allotropische Modifikation sein könnte.

Vorläufig, wie gesagt, ein paar Worte über das braune Arsen. Obwohl meistens nicht ausdrücklich als besondere Arsenmodifikation erwähnt, erregte es doch immer meine Aufmerksamkeit, daß bei den Beschreibungen der Arsenspiegel, die wegen ihrer toxikologischen Wichtigkeit zahlreich und ausführlich sind, immer von einem braunen durchsichtigen Arsenanflug gesprochen wird. Ich verweise z. B. auf das sehr vollständige besondere Kapitel in GRAHAM-OTTO (2, 497—538; 1881) „*Ausmittlung des Arsens bei Vergiftungen*“. Sowohl bei dem eigentlichen Arsenspiegel in einer Glasröhre im Wasserstoffstrom, als bei Arsenflecken auf Porzellan, aus der brennenden Wasserstoffflamme entstanden, liest man hier immer von einem

¹ *Compt. rend.* 96, 498. — ² *Lieb. Ann.* 240, 212; 1887.

braunen Anflug von Arsen (l. c., 515, 517, 520, 522) der oft (besonders dem silberweißen bis undurchsichtig schwarzen Antimonspiegel oder Antimonflecken gegenüber) als in den dünnsten Stellen „vollkommen durchscheinend braun“ oder „schön hellbraun durchscheinend“ (l. c. 522) bezeichnet wird. — Weil der Arsenspiegel bekanntlich aus dem schwarzen, labilen Arsen besteht, liegt die Vermutung nahe, daß dieses schwarze As eigentlich in den dünnsten Schichten braun durchscheinend sein würde.

Es hat dies noch besonders Wichtigkeit, weil eine Verwechslung möglich ist mit dem braunen, durchscheinenden, gewöhnlich als Suboxyd betrachteten Sublimat, welches im Proberöhrchen bei der Sublimation des Arsens immer entsteht und, wie ich schon früher erwähnte, immer seine feste Stelle findet zwischen dem schwer flüchtigen, silberweiß glänzenden Arsen und dem leicht flüchtigen sammetschwarzen Arsen. — Es ist also zu untersuchen: Giebt es neben dem durchsichtigen braunen Suboxyd noch ein durchsichtiges braunes Arsen? und: Ist dieses wirklich nur das schwarze Arsen in feinsten Zerteilung, oder etwas anderes?

Neben dem „braunen durchsichtigen Arsen“ der Arsenflecken ist neuerdings von GEUTHER¹ eine neue braune Arsenmodifikation eingeführt, und zwar unter dem Namen: „amorphes braunschwarzes Arsen“. Sie scheidet sich auf nassem Wege als braunschwarze Flocken ab, und zwar, wie schon ENGEL früher fand,² durch Reduktion, entweder von As_2O_3 , oder AsCl_3 durch verschiedene stark reduzierende Mittel, wie PCl_3 , H_3PO_2 , SnCl_2 , metallisches Cu; ja sogar das bei der Elektrolyse abgeschiedene schwarzbraune Arsen soll hierzu gehören. — Es soll sehr leicht sein (spez. Gew. 3.7). Nach der jüngsten Untersuchung ENGELS³ ist jedoch diese leichte Arsenmodifikation GEUTHERS weiter nichts als das gewöhnliche schwarze „amorphe“ As, welches nur durch eingeschlossene Luft leichter ist. Jedenfalls ist es sehr interessant, daß man das Arsen auf nassem Wege niemals in der stabilen hexagonalen Modifikation abscheiden kann.

§ 3.

Wenden wir uns nach dieser Übersicht der herrschenden Meinungen über die allotropischen Arsenmodifikationen zu der näheren

¹ *Lieb. Ann.* **240**, 208; 1887. — ² *Compt. rend.* **96**, 498; 1883.

³ *Bull. soc. chim.* **50**, 194; 1888.

Beobachtung des sublimierten Arsens in der oben geöffneten Glasröhre. Es bestand dies, wie wir früher sahen, oben aus dem schwarzen Arsenspiegel, unten aus dem silberweißen Arsen, beide getrennt durch den Ring von braunem durchsichtigen Suboxyd.

Das silberweiße Arsen besteht unter dem Mikroskop aus deutlichen und sogar ziemlich grossen Krystallen. Sie sind vollständig undurchsichtig und besitzen lebhaften Metallglanz. Ihre Form ist schwer zu bestimmen und die Erkennung als Rhomboeder nicht ganz leicht, was teilweise ihren komplizierten Zwillingen, teilweise ihren Kombinationen (zwei Rhomboeder R, $\frac{3}{2}$ R mit Basis) zuzuschreiben ist. Dafs sie früher mehrmals unrichtig gedeutet sind, wie Würfel wegen des Rhomboederwinkels von 87° , wie Oktaeder wegen der Kombination R,oR, ist schon vorhin hervorgehoben. Man erblickt deutlich unter dem Mikroskop dreieckige und hexagonale Krystallflächen, oft mit sehr charakteristischen parallelen Anwachsstreifen. Sie gehören der oben genannten Kombination an. Einfache Rhomboeder kommen kaum vor.

Interessanter ist für uns die labile, flüchtigere Modifikation, das sog. schwarze Arsen. Es thun sich hierbei verschiedene wichtige Fragen auf, die schon vorhin berührt worden sind.

Eine Hauptfrage ist hier: ist dieses Arsen, wie jetzt noch allgemein angenommen wird, wirklich amorph?

Das schwarze Arsen ist auf dem ganzen Spiegel vollständig undurchsichtig. Sucht man die dünnsten Stellen an der oberen Seite auf, wo der Anflug allmählich sehr schwach wird, so sieht man, dafs diese unter dem Mikroskope aus äufserst kleinen isolierten schwarzen Pünktchen bestehen, die vollständig undurchsichtig sind und im auffallendem Lichte deutlich schimmern¹. Sie bilden also durchaus keine äufserst dünne zusammenhängende Schicht (z. B. von brauner Farbe), wie man dies von einem amorphen Körper erwarten würde. — Die isolierten, lebhaft schimmernden Pünktchen sprechen viel eher für isolierte Kryställchen. Noch mehr machen sie diesen Eindruck, wenn man den Objektisch runddreht: das eigentümlich plötzliche Aufblitzen der Pünktchen, also das schnelle Erscheinen und Verschwinden des Schimmers, spricht viel mehr für die Deutung als Facetten, als für die als runde Kügelchen (erstarrte Tropfen). Der amorphe Zustand kann hier nämlich nur in zwei Formen auftreten: entweder

¹ Sie liegen hier zwischen und auf den — bei der starken Vergröfserung ganz enorm grossen — durchsichtigen As_2O_3 -Oktaedern.

als zusammenhängende Schicht, oder als isolierte runde Tropfen. — Letztere zeigen zwar beim Drehen wechselnde Lichtpunkte, nicht aber das plötzliche starke Aufglänzen, wie es nur kleine ebene Flächen thun können.

Schon aus oben angeführten Gründen ist die Benennung „fein krystallinisch“ viel zutreffender, als „amorph“. Der Eindruck wird noch verstärkt, wenn man die Innenseite des Arsenspiegels (also wo der Anflug dicker ist, und man keine isolierte Individuen beobachten kann) im auffallenden Lichte betrachtet. Auch hier sieht man deutlich das eigentümliche Schimmern, das Funkeln von zahlreichen kleinen Pünktchen, wie es für mikrokrystallinische Aggregate so charakteristisch ist.

Ich glaube also bestimmt behaupten zu können: das schwarze Arsen des Arsenspiegels ist nicht amorph, sondern krystallinisch.

Leider sind die schimmernden Pünktchen so winzig klein, daß selbst bei stärkster Vergrößerung (mit dem stärksten Trocken-Objektiv) keine deutlichen Krystallformen oder Umrisse sichtbar werden.

Ich habe mir nun alle mögliche Mühe gegeben, diese schwarze Arsenmodifikation in größeren Krystallen zu züchten, leider ohne nennenswerten Erfolg. Damit sich der Beschlag nicht, wie gewöhnlich, schnell, aber recht langsam absetzen würde, wurde in einem längeren Rohr die obere Hälfte auf ca. 200°C . erhitzt, also noch entschieden unterhalb der Temperatur, bei welcher das schwarze As sich umsetzt in das silberweifse (360°C).

Es gelang mir höchstens, unter den Pünktchen einige sehr seltene, undeutlich dreieckige Formen zu beobachten, so daß die Deutung als reguläre Oktaeder vorläufig mit aller Reserve stattfinden darf.¹

Eine Untersuchung des bei Sublimation in einem Wasserstoffstrom entstandenen schwarzen Arsens gab mir ganz dasselbe Resultat.

Bei allen diesen Beobachtungen habe ich die vollste Überzeugung bekommen, daß das schwarze Arsen nicht amorph, sondern mikro-krystallinisch (vermutlich regulär) ist.

¹ Ich brauche wohl nicht zu wiederholen, daß alles, was man früher (ELSNER, ROSE, COOKE) für reguläre Arsenkrystalle gehalten hat, nicht das Richtige war, sondern diese entweder aus schwarz bestäubten As_2O_3 -Oktaedern, oder aus der oktaederähnlichen Kombination oR, R, resp. dem würfelähnlichen Rhomboeder des metallischen Arsens bestanden haben.

Die von mir beobachteten krystallinischen Pünktchen gehörten dagegen vollkommen sicher dem schwarzen Arsen an. Verwechslung mit dem äußerlich vollkommen verschiedenen silberweißen Arsen war also gänzlich ausgeschlossen.

Betrachten wir noch einmal die Gründe, auf welchen der Begriff „amorphes Arsen“ beruht. HITTORFF (l. c., 218) spricht nur ohne jede Motivierung von einem amorphen Arsen. Worauf er dies gründet, ist nicht klar, vermutlich nur auf dem muscheligen Bruch der Krusten des im Wasserstoff sublimierten schwarzen Arsens. Ich habe schon vorhin gezeigt, daß dieser muschelige Bruch nicht den geringsten Schluß erlaubt auf Amorphie, indem es mehrere ausgezeichnet krystallisierende Körper, wie Quarz, Aragonit, Alaun, Natriumchlorat giebt, die ebenso muschelig brechen wie Glas. Ich habe außerdem die Beobachtung wiederholt: (As sublimiert in H) und kann den muscheligen Bruch nicht bestätigen. Der Bruch zeigt bei starker Vergrößerung dasselbe schwach schimmernde Aussehen, wie die Innenseite des gewöhnlichen Arsenspiegels.

BETTENDORFF nimmt den Ausdruck „amorph“ von HITTORFF über, ebenfalls ohne Motivierung, spricht aber von dem „amorphen glasglänzenden schwarzen Arsen“. Der Ausdruck ist aber höchst unzutreffend; die eigene Oberfläche des schwarzen Arsens (die Innenseite des Arsenspiegels) ist, wie ich zeigte, durchaus nicht glasglänzend, sondern besitzt im Gegenteil die eigentümliche, schimmernde Oberfläche der mikrokrySTALLINISCHEN Aggregate.

Mit „Glasglanz“ ist hier ohne Zweifel der Glasglanz des Arsenspiegels gemeint, der einfach dadurch verursacht wird, daß ein sehr dichter Niederschlag oder Anflug sich gegen die glatte Innenwand der Glasröhre absetzt. Daß man diesen „Glasglanz“ doch nicht für den eigenen Glanz des Arsens selbst nehmen soll, ist wohl selbstverständlich, und hierin ein Grund für die Amorphie desselben zu sehen, wohl grundfalsch. Wie unrichtig dies ist, will ich zum Überfluß noch an wenigen Beispielen zeigen.

Einen dem Arsen ganz analogen Fall haben wir beim Schwefelquecksilber. Auch hier hat man früher dem roten krystallinischen Zinnober eine „amorphe“ schwarze Modifikation gegenübergestellt. Wie ich schon in meinem vorigen Aufsatz in *dieser Zeitschrift* bemerkte,¹ hat man durch Beobachtung größerer Krystalle (obwohl immer noch sehr klein im Verhältnis zu den viel größeren Zinnoberkrystallen) des schwarzen HgS (Oktaeder und Tetraeder) dies als regulär erkannt. Amorphes HgS besteht also nicht: es ist bloß äußerst fein krystallinisch. Erhitzt man etwas roten Zinnober in einem Proberöhrchen, so verflüchtigt sich das HgS und beschlägt die

¹ L. c. 399, Anm. 1.

Röhre inwendig mit einem schwarzen glänzenden Spiegel, der in mancher Hinsicht vollkommen dem schwarzen Arsenspiegel ähnlich sieht. Obwohl wir nun vom HgS wissen, daß die schwarze Modifikation krystallinisch ist und nicht amorph, hält es dennoch schwer, dies wirklich zu beobachten. Zerschlägt man das Rohr mit dem schwarzen HgS-Spiegel und betrachtet man die Innenseite der Scherben mit stärkster Vergrößerung unter dem Mikroskop, so findet man eine fast vollkommene Analogie mit dem schwarzen Arsenspiegel. Auch bei dem HgS-Spiegel finden wir an den dünnsten Stellen keine sehr zarte zusammenhängende Schicht, sondern betrachtet man ein Sich-Auflösen in isolierte schwarze Pünktchen, die dasselbe charakteristische Schimmern zeigen, wie die Pünktchen des schwarzen Arsens. Auch die Innenseite des HgS-Spiegels zeigt bei auffallendem Licht das schimmernde Aussehen. Nur ist bei dem schwarzen Arsen die krystallinische Struktur noch deutlicher, als bei dem schwarzen HgS, und bei letzterem haben wir also Gewißheit, daß es nicht amorph, sondern krystallinisch (regulär) ist.

Daß also die Bildung eines „Spiegels“ durchaus nichts besagt für die Amorphie, ist wohl selbstverständlich. Ersteres beruht nur auf der Eigenschaft, daß ein Sublimat oder Präcipitat sich als zusammenhängende Schicht äußerst kleiner Teilchen absetzen kann und dadurch sich vollkommen der glatten Glaswand anschmiegt. Die Teilchen selber können jedoch sehr gut krystallinisch sein. Ich weise z. B. auf die Metallspiegel, z. B. auf den Silberspiegel hin, wie wir ihn durch Reduktion von Silberlösungen mit Ameisensäure oder Aldehyd bekommen: dieser besteht nur aus regulären Silberteilchen, denn ein besonderer Grund, um hier eine amorphe Silbermodifikation anzunehmen, ist nicht vorhanden. Dasselbe gilt für den Platinspiegel, den Goldspiegel, den Kupferspiegel, welche man alle durch Fällern mittelst schwacher Reduktionsmittel erhalten kann. All diese Spiegel bestehen aus krystallinischen (regulären) Metallen, wobei wir jedoch wegen der feinen Zerteilung die einzelnen Krystalle nicht, oder nur höchst undeutlich erkennen können. Kein Forscher spricht hierbei von einer amorphen Modifikation dieser Metalle. Dasselbe gilt natürlich auch vollkommen für den schwarzen Arsenspiegel.

Ich hoffe, es hiermit wahrscheinlich gemacht zu haben, daß das schwarze Arsen des Arsenspiegels nicht amorph, sondern krystallinisch ist (wahrscheinlich regulär). Ich glaube, daß es deshalb ratsam ist, die bis jetzt gebräuchlichen Ausdrücke: amorphes Arsen und

krystallinisches Arsen zu vermeiden und von regulärem und hexagonalem Arsen zu sprechen, oder, wenn man es vorzieht (weil das reguläre System, obwohl wahrscheinlich, so doch noch nicht sicher festgestellt ist), nur von schwarzem und von silberweißem Arsen zu sprechen, beide aber als krystallinisch zu betrachten. Es sei noch auf die jetzt sehr schöne Analogie zwischen dem regulären (schwarzen) Arsen und dem regulären (gelben) Phosphor mit dem hexagonalen (roten) Phosphor und dem hexagonalen (silberweißen) Arsen hingewiesen — eine Analogie, die wohl so weit gehen wird, daß man es hier mit wirklichem Isomorphismus zu thun hat. Es ist mir jedoch nicht gelungen, eine isomorphe Mischung von gelbem Phosphor und schwarzem Arsen darzustellen. Wurde der gelbe Phosphor, sowohl geschmolzen (unter Wasser) als in Schwefelkohlenstoff gelöst, mit dem schwarzen Arsen in feinster Zerteilung (Arsenrufs) in Berührung gebracht, so liefs sich keine Lösung des letzteren beobachten. Ja, der gelbe Phosphor zeigte sogar keine Spur von Braunfärbung. Es steht dies allerdings im Widerspruch mit der in den Lehrbüchern angegebenen (GRAHAM-OTTO 2, 492; 1881) Zusammenschmelzbarkeit von Phosphor und Arsen zu einer schwarzen, glänzenden Masse. Ich gestehe jedoch, die Sache noch nicht gründlich genug untersucht zu haben, und werde später das Zusammenschmelzen bei höherer Temperatur versuchen. Soviel steht jedoch fest, daß von einer leichten Löslichkeit des Arsens in geschmolzenem Phosphor (oder in Phosphorlösung in CS_2) keine Rede ist. Es beweist dies natürlich nichts gegen den Isomorphismus von gelbem Phosphor und schwarzem Arsen, welche man vielleicht ganz gut gemischt auskrystallisiert erhalten könnte, wenn es nur ein gemeinschaftliches Lösungsmittel für beide gäbe. Der Mangel an einem solchen wird auch das Hindernis sein, um hexagonalen Phosphor mit hexagonalem Arsen zusammen krystallisieren zu lassen, wobei außerdem die dunkle Farbe das Konstatieren der innigen Mischung erschweren würde.

Ich will jetzt dazu übergehen, einige Sachen zu besprechen, die mit dem schwarzen Arsen in Verbindung stehen und noch der Aufklärung bedürfen.

Beiläufig sei aufmerksam gemacht auf die recht interessante, längst bekannte Umwandlung des schwarzen Arsens in das silberglänzende beim Erhitzen des Arsenspiegels in der Flamme: die

sammetschwarze Farbe geht in einen weissen Metallglanz über.¹ Eine mikroskopische Beobachtung dieser Umwandlung (besonders an teilweise umgewandelten Stellen) bot nichts geradezu Interessantes, indem sich keine Übergänge (z. B. eine dritte Modifikation) zwischen beiden Zuständen erblicken liessen. Man sieht, wie die grossen metallglänzenden Rhomboëder sich aus den schwarzen Punkten bilden. Zugleich wird es auch deutlich, wie wir hier bei dem silberglänzenden Arsen keinen richtigen „Spiegel“ bekommen können, einfach deshalb, weil die einzelnen Krystallindividuen hier zu gross sind,² um eine vollständig dicht geschlossene Schicht zu bilden. Es entstehen allerlei Zwischenräume und Lücken in derselben.

Eine der sehr unklaren Sachen in Bezug auf das schwarze Arsen ist die früher erwähnte, bisweilen beobachtete braune Farbe derselben. In der Sublimationsröhre tritt sie nicht auf. — Verwechslung mit dem braunen Ringe, welche hier zwischen diesen beiden As-Modifikationen auftritt, ist nicht möglich. Dies ist durchaus keine ganz dünne und deshalb braun durchsichtige Schicht des schwarzen

¹ Der interessante Versuch ist äusserst leicht zu machen und sollte eigentlich niemals bei dem Unterricht (die Demonstration des Arsenspiegels) versäumt werden. Bei dieser Gelegenheit will ich zugleich betonen, wie ungenügend in den Lehrbüchern der Lötrohrprobierkunst (z. B. KERL, SCHEERER, ja sogar das ausführliche von PLATTNER) der Arsenspiegel beschrieben wird. Fast immer wird nur der schwarze Teil desselben erwähnt. Eine genügende und sorgfältige Beschreibung der drei Teile desselben (unten das silberglänzende hexagonale As, darauf der braune durchscheinende Ring von Suboxyd, oben das schwarze reguläre As), welche immer bei dem Erhitzen des gediegenen Arsens oder arsenhaltiger Erze, wie Speiskobalt, Arseneisen etc., auftreten, trifft man niemals an. Auch der recht instructive Versuch der Umwandlung des schwarzen As-Spiegels in metallisches As wird niemals erwähnt, obwohl sie gerade bei der Lötrohrprobierkunst an dem richtigen Platze wäre. — Schliesslich sei es mir noch erlaubt, den Wunsch zu äussern, dass man doch endlich auch das Mikroskop einführen möchte in die Lötrohrprobierkunst, damit alle die Beschläge auf Kohle, oder im offenen und geschlossenen Kolben einmal richtig erforscht und somit ernsthafte Schritte zu der richtigen Deutung auch jedes kleinsten Details gemacht werden, damit hier das sorgfältige Beobachten auch mit dem vollkommenen Begreifen zusammengehe.

² Es sei mir gestattet, bei dieser Gelegenheit hinzuweisen auf meine früher an anderer Stelle (*Zeitschr. physikal. Chem.* 9, 279; 1892) entwickelte Ansicht über Krystallwachstum und das Dimensionsmaximum (oder Limit der Grösse) für jede krystallinische Substanz; diese, unter sich äusserst stark abweichenden Maxima der verschiedenen Substanzen haben nicht in äusseren Umständen (Löslichkeit, Mangel an übersättigter Lösung etc.), sondern in der Struktur der Krystalle selbst (wahrscheinlich Abweichungen von der rein geometrischen Form und dadurch verursachten Spannungen) ihre Ursache.

Arsens, sondern ein vollkommen anderer Körper mit einem ganz abweichenden Äußeren und einer eigenen Flüchtigkeit, wodurch derselbe immer seine feste, scharf abgegrenzte Stelle unter dem schwarzen As annimmt. Auch mikroskopisch sieht man keine Spur von Übergang zwischen beiden. Ich bin deshalb BERZELIUS gefolgt, der es als Arsensuboxyd deutet, was bis jetzt niemals angezweifelt worden ist.

Wenden wir uns jetzt zu dem anderen braunen Arsen.

Wie schon vorhin erwähnt, werden die braunen Flecke, welche entstehen, wenn man im MARSHSchen Apparate die AsH_3 -haltige brennende Wasserstoffflamme gegen eine kalte Porzellanschale hält, für Arsen gehalten, ja sogar nachdrücklich wird die braune Farbe dieser Arsenflecke betont im Gegensatz zu der schwarzen der Antimonflecke. Es werden außerdem diese braunen Arsenflecke für identisch mit dem schwarzen, sog. „amorphen“ Arsen gehalten und deshalb stillschweigend angenommen, daß letzteres in sehr dünnen Schichten braun durchscheinend werden kann.

Dies ist jedoch ganz entschieden nicht richtig. — Die schwarze Arsenmodifikation entsteht reichlich in der Röhre, in welcher man Arsen sublimiert. Diese Arsenschicht wird im obersten Teil der Röhre äußerst zart bis zu einem hauchschwachen Anflug. Niemals ist jedoch in diesem Teil auch nur entfernt Braunfärbung zu beobachten. Die schwarze Arsenmodifikation bleibt bis in den dünnsten Partien vollkommen schwarz undurchsichtig. Betrachtet man die Stellen, wo der Anflug fast wegstirbt unter dem Mikroskop, so sieht man zwar deutlich, wie die schwarzen Pünktchen immer kleiner werden und weiter auseinandergehen, niemals jedoch wird man Braunfärbung beobachten.

Die braunen Arsenflecken des MARSHSchen Apparates bestehen also ganz entschieden nicht aus einer dünnen Schicht des schwarzen, sog. amorphen Arsens.

Es ist jetzt die Frage: Woraus bestehen sie denn?

Um dies zu untersuchen, habe ich sie verschiedene Male dargestellt durch die Abkühlung der arsenhaltigen Wasserstoffflamme gegen einen kalten Gegenstand. Gegen die Porzellanplatte kommt ihre braune Farbe und starker Glanz ganz besonders gut zur Geltung. — Noch besser lassen sich die Flecken untersuchen, wenn man sie auf einer Glasplatte, z. B. einem Objektglas, bilden läßt und dann unter dem Mikroskop im durchfallenden Lichte besieht. Sie sind vollständig braun durchsichtig, bilden eine gleichmäßige ununterbrochene Schicht auf dem Glas ohne Spur einer krystallinischen Struktur, resp. Zusammensetzung

aus schwarzen Pünktchen. Es ist also eine wirklich amorphe Substanz, welche mit dem schwarzen Arsen nicht die geringste Ähnlichkeit zeigt. Dafs die braunen Arsenflecken weiter nicht so äufserst dünn sind, wie man glauben möchte, kann man beweisen, indem man die gefleckte Porzellanschale mit Wasser kocht. Es lassen die braunen Flitter hierbei leicht los, und ihre Dicke ist, obwohl gering, dennoch nicht so winzig, um die Ansicht einer dünnen Schicht schwarzen Arsens aufrecht zu halten. Die Substanz ist also deutlich braun und nicht schwarz.

Besonders in den mittleren dunkleren Teilen der braunen Flecke sieht man ganz deutlich, dafs sie dunkelbraun bis braunschwarz werden, so dafs man es wirklich mit einer sogar in dickeren Schichten braun bleibenden Substanz zu thun hat.

Zur weiteren Untersuchung wurden noch folgende Versuche angestellt:

Es wurde in einer schwer schmelzbaren Glasröhre Arsen in einem Strome trockenen¹ Wasserstoffes erhitzt. Der Wasserstoff nimmt sofort As auf,² und die brennende Flamme desselben setzt gegen Porzellan kräftige braune Flecke ab. Erhitzt man die Röhre an einer zweiten Stelle, so wird der Arsenwasserstoff zersetzt, und man bekommt einen Arsenanflug, an welchem man ganz deutlich die beiden Arsenmodifikationen — weit von der erhitzten Stelle die sammetschwarze (reguläre), dicht bei derselben die silberweifse (hexagonale) — unterscheiden kann. Der charakteristische braune Ring, welcher bei der Sublimation in der offenen Röhre immer die beiden Modifikationen trennte, fehlt jedoch hier. — Es spricht dies sehr für die BERZELIUSche Deutung dieses Ringes als Suboxyd. — Es kommt bei der Zersetzung des Arsenwasserstoffes in der Röhre neben den beiden As-Modifikationen zwar ein braunes Sublimationsprodukt vor, dies entsteht jedoch immer an der äufsersten Grenze, wo also die Hitze am geringsten ist. Es ist also klar, dafs dies ein viel flüchtigeres Produkt ist, welches in dieser Beziehung nicht nur das Arsensuboxyd, sondern sogar das schwarze Arsen übertrifft.

¹ Durch konzentrierte H_2SO_4 getrocknet.

² Die merkwürdige Fähigkeit der direkten Verbindung von Arsen mit warmem Wasserstoff wird meiner Ansicht nach in den chemischen Lehrbüchern nicht nachdrücklich genug betont. Überall steht zu lesen, dafs man die As-haltigen Körper in der Wasserstoffentwickelflasche zu dem Zink und der Schwefelsäure fügen soll, als ob nur Wasserstoff in statu nascendi sich mit As verbinden könnte. Die direkte Verbindung von freiem H und As findet in der Wärme ebenso kräftig statt und ist chemisch eigentlich viel interessanter.

Weil dieses braune, sehr flüchtige Sublimat also nicht identisch mit dem schwarzen As und mit dem braunen As-Suboxyd ist, so steigt die Vermutung auf, ob es vielleicht eine Wasserstoffverbindung des Arsens sein könnte.

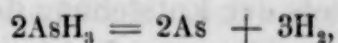
Um dies zu entscheiden, wurde Arsen in einem trockenen Kohlensäurestrom sublimiert. Es entstanden hierbei immer nur die beiden Arsenmodifikationen: das schwarze und das hexagonale As. Das braune flüchtige Sublimat trat jetzt nicht auf.

Die eigentümliche Verknüpfung des braunen, leicht flüchtigen Sublimats (welches, wie die mikroskopische Untersuchung lehrte, identisch ist mit den braunen Flecken auf Porzellan) an die Anwendung von Wasserstoff verstärkten die obige Ansicht.

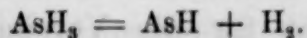
Es wird diese Vermutung um so wahrscheinlicher, als es wirklich einen festen Arsenwasserstoff giebt, welcher braun bis rotbraun gefärbt ist. Wie mangelhaft die Konstitution desselben noch untersucht sein mag (nach einigen ist es AsH , nach anderen As_2H), so stimmen doch alle Forscher darin überein, daß die Farbe derselben braun ist.¹

Ich glaube, nach obigem mit einiger Sicherheit behaupten zu können: Die braunen Flecken, welche bei der Zersetzung des gasförmigen Arsenwasserstoffes durch Hitze auf Porzellan oder in der Glasröhre entstehen, bestehen nicht, wie bis jetzt angenommen, aus Arsen, sondern aus festem Arsenwasserstoff.

Bei Zersetzung des gasförmigen Arsenwasserstoffes durch die Hitze ist also die Gleichung nicht



sondern



Es besteht vorläufig nicht nur nichts, was gegen diese Annahme spricht, sondern sie erklärt viel besser und ungezwungener alle Erscheinungen als die alte Annahme.

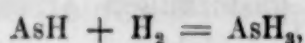
Daß man das braune bis schwarzbraune AsH für As angesehen hat, hat nichts Befremdendes, weil fast alle derartige H-arme Wasserstoffverbindungen den reinen Metalloiden oder Metallen sehr

¹ BLONDLOT ist der Entdecker des festen Arsenwasserstoffes. WIEDERHOLD beschreibt es als rotbraunes Pulver, welches bei 200° C. zersetzt wird, und giebt As_2H als Formel; JANOWSKY als braunes sammetartiges Pulver mit AsH als Zusammensetzung. Weil diese Untersuchung die letzte ist, nehme ich auch die Formel AsH vorläufig als richtig an.

ähnlich sehen und hiermit leicht verwechselt werden können. Ich weise z. B. auf den orangegelben festen Phosphorwasserstoff, welcher früher für roten Phosphor gehalten worden ist, auf den schwarzen festen Antimonwasserstoff, auf den rotgelben festen Kupferwasserstoff, weiter auf den metallähnlichen Kaliumwasserstoff und Natriumwasserstoff, u. s. w. hin.

Bei stärkerer Erhitzung wird das feste AsH natürlich zerlegt in Arsen und Wasserstoff. Nach WIEDERHOLD soll dies erst bei 200° C. stattfinden. Es ist also die Verbindung AsH durchaus nicht sehr instabil, sondern sie hat ein großes Widerstandsvermögen, was zugleich erklärt, daß sie auch immer bei Erhitzen von AsH₃ entsteht. Die schwarzen, vollkommen undurchsichtigen, meistens zentralen Stellen der braunen Flecken auf Porzellan sind vermutlich durch die Hitze der Wasserstoffflamme zersetztes AsH und bestehen also aus As.¹

Beiläufig mag noch auf eine bekannte Erscheinung aufmerksam gemacht werden: Es ist wohl jedem, der mit dem MARSHSchen Apparate gearbeitet hat, aufgefallen, wie leicht die braunen Flecken, welche die brennende H-Flamme auf Porzellan bildet, bei dem Berühren mit der Flamme verschwinden, so daß oft schöne dunkle Flecken bald weg sind, wenn man nicht rasch das Porzellan entfernt. Es ist dies nach meiner Ansicht wahrscheinlich keine einfache Verflüchtigung durch die Hitze, sondern eher die leichte Bildung des gasförmigen AsH₃ aus AsH und dem heißen Wasserstoffgas



also der umgekehrte Prozeß der Entstehung des AsH. Die ungemeine Leichtigkeit, womit warmer Wasserstoff sich schon mit reinem Arsen zu AsH₃ verbindet,² läßt für die Vereinigung des AsH mit H wahrscheinlich ein noch größeres Streben voraussetzen.

¹ Arsen ist also immer, in welcher Modifikation es auch auftritt, undurchsichtig (oder bei durchfallendem Lichte schwarz). Sobald braune durchsichtige Körper auftreten (entweder braunes AsH oder braunes Suboxyd As₂O), muß neben dem schwarzen As ein durchsichtiger Körper (hier H oder O) vorkommen, deren Kombination einen braunen durchsichtigen Körper giebt. Es verhält sich das Arsen hier ähnlich wie der Kohlenstoff, welcher im reinen Zustande immer undurchsichtig schwarz ist; sobald er nur einigermaßen braun durchscheinend wird, enthält er immer etwas H, oder O chemisch gebunden.

² Es ist deshalb der Wasserstoff durchaus nicht als indifferentes Gas bei der Sublimation des Arsens zu betrachten, und nicht, wie CO₂ oder N, geeignet, um eine echte Sublimation des Arsens vorzunehmen.

Es sei mir erlaubt, auf noch einige Erscheinungen bei der As-Sublimation in Gasen aufmerksam zu machen.

Bei der Sublimation des Arsens im Wasserstoffstrom wurde von mir viel Mühe darauf verwendet, um die sog. „gelbe Arsenmodifikation“ BETTENDORFFS zu bekommen. Obwohl sie von niemand weiter beobachtet ist, so hat jedoch auch keiner der späteren Forscher (ENGEL, GEUTHER) sie bestimmt bestritten. Ich habe trotz mannigfacher Wiederholung und sorgfältiger Betrachtung, sowohl mit unbewaffnetem Auge als mit der Lupe, niemals die gelben Tröpfchen wahrnehmen können, die erst als gelbe Kügelchen erstarren und später sich in ein graues Aggregat verwandeln sollen. Im Wasserstoff ist das erste Erstarrungsprodukt gegen die Glaswand immer entweder das schwarze Arsen, oder der braune feste Arsenwasserstoff. Ich glaube also ganz bestimmt, die Existenz einer besonderen gelben Arsenmodifikation bestreiten zu können.

Es ist wohl als sicher zu betrachten, daß BETTENDORFFS gelbes Arsen und gelber Arsendampf nichts anderes gewesen sind, als das braune bis gelbbraune AsH. Recht instruktiv ist in dieser Beziehung der Vergleich zwischen der Erhitzung des Arsens in einem Wasserstoff- und der in einem Kohlensäurestrom. In dem ersten entsteht deutlich in der Röhre ein rotbrauner Dampf, in dem zweiten nur ein grauer Nebel. Sehr schön sieht man dies auch an der äußersten Spitze der Röhre, wenn man sie gegen einen weissen Untergrund (weisse Wandfläche oder Papier) betrachtet. Bei dem H-Strom strömt deutlich ein brauner Dampf aus (jedoch gemischt mit grauem Dunst), bei dem CO₂-Strom nur grauer Nebel. Beide verschwinden, wenn man aufhört, das Arsen in der Röhre zu erhitzen, und entstehen wieder bei Erhitzen desselben. — Es ist ebenfalls einleuchtend, daß der braune Dampf etwas anderes ist als der zitronengelbe Arsendampf, weil er sonst in beiden Gasen entstehen müßte.¹ Ich habe letzteren niemals bei der Sublimation des Arsens (weder in H noch in CO₂) beobachten können.

Ich will noch bemerken, daß der braunrote Dampf kein eigentliches Gas, sondern mehr ein Nebel oder Rauch ist, nämlich ebenso wie der graue Arsennebel aus äußerst fein zerteilten Teilchen des braunen AsH besteht, welche in dem ausströmenden Wasserstoff suspendiert sind und mit ausströmen. Erst bei Erhitzung setzt es

¹ Außerdem ist die Farbe ganz anders: reiner Arsendampf ist entweder farblos oder zitronengelb (also blass-gelb). Der in dem Wasserstoffstrom entstehende Dampf ist viel intensiver, nämlich gelbbraun bis rotbraun gefärbt.

sich als zusammenhängende braune Schicht ab; dies findet entweder in der Röhre selbst, oder bei brennender H-Flamme gegen Porzellan statt.

Recht interessant ist der graue Nebel, welcher nichts anderes ist, als „Arsennebel“, d. h. äußerst fein zerteiltes As in der schwarzen Modifikation. Diese setzt sich teilweise fest ab als zusammenhängende Schicht (der eigentliche schwarze Arsenspiegel), teilweise agglomeriert sie sich als zarter Ruß, teilweise wird sie wegen der ungemein leichten Beweglichkeit der Teile als grauer Nebel mitgeführt und strömt mit dem Gas aus der Spitze der Röhre aus und bildet lange graue Nebelstreifen in der Luft. Hierbei ist es ganz gleichgültig, welches das Gas ist; sowohl bei H, als bei CO_2 , oder Luft entsteht dieser Nebel, was also ein Beweis ist, daß es wirklich äußerst fein zerteiltes Arsen und nicht eine Verbindung desselben (z. B. ein sehr H-armes fester Arsenwasserstoff) ist. So zart verteilt ist dieser Arsenruß in dem Nebel, daß, wenn man das ausströmende Gas in Wasser führt, es nur unvollständig kondensiert wird und aus der Flüssigkeit wiederum mit dem Gase als zarter grauer Nebel entweicht.¹

Obwohl nach obigem der Nachweis, daß die braunen Flecken auf Porzellan nicht aus Arsen, sondern aus braunem festen Arsenwasserstoff bestehen, ziemlich genügend geliefert war, schien es mir interessant, auch einige chemische Versuche über denselben vorzunehmen, besonders was sein Verhalten gegen verschiedene Flüssigkeiten betrifft, und ihn in dieser Hinsicht zu vergleichen mit dem

¹ Am besten beobachtet man den „Arsennebel“, wenn man Arsen einfach erhitzt in einer nicht zu engen (unten geschlossenen, oben geöffneten) Röhre, also in einem gewöhnlichen Reagensrohr von 1—2 cm Durchmesser. Es entstehen dann dicke graue Wolken dieses Arsennebels, die lange Zeit träge schweben bleiben und welche man sogar als schweren Dampf aus der Röhre gießen kann. Die Erstarrung geschieht auch hier teilweise zu dem schwarzen glänzenden As-Spiegel, teilweise zu einem lockeren, äußerst feinen schwarzen Ruß, welchen man oft in ansehnlichen Quantitäten gewinnt. Die Vermutung stieg anfangs bei mir auf, ob wir es vielleicht in Bezug auf diesen Nebel und Ruß mit einer besonderen As-Modifikation zu thun hatten, welche verschieden ist von dem schwarzen Arsen. Bei genauer, besonders mikroskopischer Betrachtung war keine besondere Veranlassung hierfür (wie denn auch die schon früher erwähnte von BETTENDORFF nachgewiesene Gleichheit des spezifischen Gewichtes beider Körper hierfür spricht) vorhanden. Ich halte also beide für identisch und den Ruß nur für sehr fein zerteiltes, schwarzes Arsen. Ich stimme hier also genau mit ENGEL überein, welcher den Arsenruß (oder „arsenic en poudre grise“) für ein Produkt der raschen, den schwarzen As-Spiegel für ein solches der langsamen Abkühlung hält. — *Compt. rend.* 96, 498.

echten Arsen des Arsenspiegels. Besonders geeignet schien mir in dieser Beziehung der aus den drei Sublimaten (die 2 As-Modifikationen und das braune As_2O in der Mitte) bestehende Anflug in der (unten geschlossenen, oben offenen) Röhre.¹ Es galt hier also ganz besonders das chemische Verhalten der folgenden vier Körper kennen zu lernen:

- | | | |
|----------------------------------|-----------------------------|---------------------------------|
| a) braunes AsH | (die Flecken auf Porzellan) | |
| b) braunes As_2O | | } (die Sublimate in der Röhre). |
| c) schwarzes As | | |
| d) silberweißes As | | |

Versuche, das chemische Verhalten der braunen Flecke gegen Lösungen zu erforschen, sind oft gemacht. Das Bestreben war hierbei meistens, den Unterschied gegen die Antimonspiegel zu finden, was bekanntlich in toxikologischer Hinsicht sehr wichtig ist (weil Brechweinstein sich oft im Magen befindet). Man hat hierbei meistens schwach oxydierende Flüssigkeiten angewandt, weil Sb schwerer oxydierbar ist als As. Sehr bekannt ist die Lösung des Natriumhypochlorits, welche ganz chlorfrei sein muß und die leicht die braunen Flecke, die schwarzen Sb-Flecke² jedoch nicht löst. Wegen der großen Differenz in der Oxydationsfähigkeit zwischen As und Sb ist das Auffinden derartiger Flüssigkeiten nicht sonderlich schwer.

Mein Zweck war hier jedoch ein anderer. Es soll hier ein Unterschied zwischen dem braunen AsH und dem reinen As (besonders dem schwarzen) gefunden werden. Beide werden reduzierend wirken, jedoch vermutlich das AsH etwas stärker als das As. Der Unterschied wird jedoch ein verhältnismäßig schwacher sein. So löst z. B. die chlorfreie³ NaClO -Lösung langsam sowohl die braunen Flecken auf Porzellan, als das ganze Sublimat in der Glasröhre auf, ist also nicht recht brauchbar zur Unterscheidung. Dasselbe gilt für andere schwach oxydierende Körper, wie für Fe_2Cl_6 -Lösung, H_2O_2 -Lösung etc.

¹ Man sublimiert am besten in einer weiten Röhre, um die Bildung eines breiten braunen Suboxydringes zu befördern; sobald dieser gut gebildet ist, hört man mit Erhitzen auf, sonst wird er leicht zersetzt.

² Die matten schwarzen Antimonflecke sind wohl nicht identisch mit dem gewöhnlichen stark glänzenden hexagonalen Antimon. Ob sie (ebenso wie bei As) aus dem festen Antimonwasserstoff, oder aus einer labilen Antimonmodifikation bestehen, kann ich jetzt noch nicht entscheiden, sondern behalte mir vor, später auf diesen Gegenstand zurückzukommen.

³ Auf Vorschlag von FRESSENIUS ist Chlorkalk mit Na_2CO_3 zu zersetzen und die filtrierte Flüssigkeit anzuwenden.

Zwar liefs sich deutlich ein Unterschied in der Oxydationsfähigkeit beobachten, indem die Flecken auf Porzellan immer viel rascher gelöst werden als das Arsen in der Röhre.¹ Es war dieser Unterschied jedoch meistens nicht entscheidend genug.

Deutlichen Unterschied bekam ich vorläufig bei den drei folgenden Lösungsmitteln:

1. Warmes Jodmethylen löste nach einiger Zeit die braunen AsH-Flecke auf Porzellan, während ich das schwarze Arsen sogar in feinsten Zerteilung nicht gelöst bekommen konnte. Auch blieben schwarze Teile der braunen Flecke (also aus As bestehend, die durch Hitze der Wasserstoffflamme stellenweise abgeschieden waren) ungelöst zurück. Vermutlich hat man es hier mit einfacher Lösung des AsH in Jodmethylen zu thun, welche Flüssigkeit, wie ich früher nachwies,² ein so ausgezeichnetes Lösungsmittel vieler Körper (besonders für Metalloide) ist.

2. Ein sehr gutes Unterscheidungsmittel ist heifses (kochendes) Xylol. Dieses löst die braunen Flecke leicht auf, dagegen löst es das schwarze Arsen, sogar den äufserst fein zerteilten Arsenruß nicht. Es scheint also, daß das AsH sich in Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe (besonders in solchen mit hohem Siedepunkt) leicht löst, während As dies nicht thut. Petroleum jedoch löste sogar in kochendem Zustande die braunen Flecke nicht, oder nur sehr schwer, so daß nicht alle anderen Kohlenwasserstoffe diese lösende Eigenschaft besitzen.

3. Konzentrierte Kalilauge löst beim Erwärmen die AsH-Flecke, das schwarze As (sogar in fein zerteiltem Zustande) jedoch nicht. Diese Lösung des AsH durch Kali ist vielleicht analog der Lösung des festen Phosphorwasserstoffs in KHO:

In allen drei Lösungsmitteln war also das Arsen (sogar in seiner feinsten Zerteilung als Arsenruß) unlöslich, wie es denn überhaupt noch kein eigentliches Lösungsmittel für Arsen giebt. Zwar wird vielfach in den Lehrbüchern³ angegeben, daß fette Öle das Arsen lösen. Ich habe jedoch vergeblich versucht, ein wenig Arsenruß in einer großen Menge fast kochenden Olivenöls zu lösen. Auch in

¹ Es sei nebenbei erwähnt, daß bei allen diesen Oxydationsversuchen das schwarze (reguläre) As-Sublimat fast immer rascher gelöst wird, als das silberweiße (hexagonale). Es steht dieses auch in Übereinstimmung mit der alt bekannten Erscheinung, daß die labile Modifikation eines Körpers leichter angegriffen wird, als die stabile.

² Diese Zeitschr. 3, 343; 1893. — ³ GRAHAM-OTTO 2, 450, 1881.

kochendem Glycerin löst sich das Arsen nicht; ebenfalls nicht in Kohlenwasserstoffen. (Weder kochendes Xylol noch kochendes Petroleum lösen es.) — Bis jetzt existiert also noch kein einziges Lösungsmittel für Arsen.

Weitere Versuche zur Unterscheidung von AsH und As wurden von mir gemacht mit Lösungen schwerer Metallsalze (Ag, Au, Hg, Cu, Sn) sowohl in neutraler als in ammoniakalischer Lösung.

Es ist mir dies bis jetzt noch nicht gut gelungen. Bei einigen Salzlösungen, z. B. Goldchlorid, war die Reduktion so stark, daß sowohl die AsH-Flecken, als die drei Sublimate in der Röhre direkt Metallabscheidung verursachten, während umgekehrt bei Zinn- und Quecksilberchlorid in keinem Falle Metallreduktion stattfand.

Mit einer ammoniakalischen Silberlösung könnte man recht deutlich beweisen, daß die braunen Flecke (AsH) auf dem Porzellan ganz verschieden waren von dem braunen Ring (As_2O) in der Röhre. Während erstere sofort das Silber reduzierten (die braunen, durchsichtigen Flecke bekommen Silberglanz und werden undurchsichtig), blieb der Ring braun und durchsichtig. Erst viel später trat hier Reduktion ein.

Ein derartiger Unterschied besteht ohne Zweifel auch zwischen dem schwarzen Arsen in der Röhre und den braunen AsH-Flecken, denn erst nach langer Zeit sieht man einen weißen Silberspiegel entstehen, wo früher der schwarze Arsenspiegel war. Vergleicht man man dies mit der unmittelbaren Reduktion der AsH-Flecken, so sieht man deutlich, daß hier ein starker Unterschied in dem Reduktionsvermögen ist. Leider konnte es nicht so gut mikroskopisch beobachtet werden, weil das schwarze As immer ganz undurchsichtig und selbst glänzend ist, so daß der Unterschied gegenüber dem Silber, welches dieselben Eigenschaften besitzt, nicht sehr deutlich ist. Dennoch ist der Unterschied makroskopisch deutlich genug. Zieht man in Betracht, daß der schwarze Arsenspiegel selbst nur aus ganz dünnen Häutchen besteht, (wie man schon sehen kann, wenn man es mit Wasser kocht; es schwimmen dann die zarten Flitterchen in der Flüssigkeit herum), so ist der Unterschied zwischen der unmittelbaren Reduktion der braunen Flecke auf Porzellan und die viel später (oft nach einer Stunde) stattfindende Bildung des Silberspiegels an der Stelle des schwarzen As-Spiegels in der Röhre Beweis genug, daß man es hier mit zwei chemisch verschiedenen Substanzen zu thun hat.

Wenn man lange genug wartet, so wird schliesslich das ganze Sublimat in der Röhre in Silber umgewandelt.

Die einzigen Unterscheidungsmittel zwischen den braunen AsH-Flecken und dem schwarzen Arsen bestehen also bis jetzt in der Löslichkeit des ersteren in warmem Jodmethylen, Xylol und Kalilauge und in der viel rascheren Reduktion einer Silberlösung. Am besten gelingt bis jetzt die Lösung in heissem Xylol. Unmöglich ist es nicht, daß sich bei weiterem Suchen noch mehr Flüssigkeiten auffinden lassen werden, welche (entweder physikalisch oder chemisch) das AsH lösen, das As nicht. Vorläufig ist — glaube ich — der Unterschied deutlich genug nachgewiesen.

Möchte es mir im obigen gelungen sein, es wahrscheinlich gemacht zu haben, daß die braunen Flecke auf Porzellan oder in der Röhre nicht zu einer Arsenmodifikation gehören, so will ich dennoch auf die Möglichkeit hinweisen, daß sie zu der GEUTHERSchen Arsenmodifikation, dem sog. „braunen amorphen Arsen“, gehören können. Wie ich schon vorhin erwähnte, ist die Existenzberechtigung dieses durch starke Reduktionsmittel aus Lösungen von As_2O_3 (resp. AsCl_3) als braune Flocken abgeschiedenen „Arsens“ noch sehr problematisch. ENGEL hält es für identisch mit dem gewöhnlichen schwarzen As. Ich glaube, daß jedenfalls ein Teil dieser braunen Flocken¹ dem festen Arsenwasserstoff angehören wird. Auch das elektrolytisch abgeschiedene braune Arsen kann sich teilweise mit dem sich zugleich abscheidenden Wasserstoff vereinigt haben. Arsen besitzt eine groÙe Neigung, sich mit Wasserstoff zu verbinden, so daß wahrscheinlich sich bei jeder starken Reduktion kein As, sondern AsH abscheidet. Ich kann jedoch vorläufig in dieser Arbeit, die sich nur mit den Sublimationsprodukten des Arsens beschäftigt, nicht näher hierauf eingehen und muß dies für eine spätere Gelegenheit aufbewahren.

Resultate.

1. Es giebt kein amorphes Arsen.
2. Die bis jetzt allgemein als „amorphes Arsen“ betrachtete Modifikation ist mikrokristallinisch und vermutlich regulär.
3. Mit Sicherheit sind nur zwei Modifikationen des Arsens bekannt: a) das stabilere, hexagonale, spezifisch schwerere, schwerer flüchtige, silberweiÙe, metallisch glänzende Arsen (das im Sublima-

¹ ENGEL (*Compt. rend.* 96, 498; [1883]) fand das aus Lösungen reduzierte As teilweise braun, teilweise schwarz. Er hielt beides für „amorphes As“. Ich bin geneigt, die braunen Flocken für AsH (resp. As_2O), die schwarzen für „schwarzes As“ zu halten. Vielleicht deutet das von GEUTHER gefundene, auffallend geringe spez. Gewicht (3. 7) dieser „Arsenflocken“ auf AsH.

tionsrohre sich am dichtesten bei der erhitzten Probe bildende Sublimat), und b) das labilere, wahrscheinlich reguläre, spezifisch leichtere, leichter flüchtige, schwarze Arsen (das am weitesten von der erhitzten Probe gebildete Sublimat, der eigentliche „Arsenspiegel“). — Die beiden Arsenmodifikationen entsprechen vollkommen den beiden Modifikationen des Phosphors: das schwarze, wahrscheinlich reguläre As dem gelben, regulären P; das silberweifse, hexagonale As dem roten, wahrscheinlich hexagonalen P. — Vielleicht giebt es noch eine dritte, wahrscheinlich monokline Arsenmodifikation (den Arsenolamprit).

4. Arsen ist in jeder Modifikation sogar in feinsten Zerteilung stets undurchsichtig; alle Angaben von gelbem Arsen (BETTENDORFF) und braunen durchsichtigen Arsen beruhen wahrscheinlich auf Beobachtungen von Verbindungen des Arsens (entweder mit Sauerstoff, oder mit Wasserstoff).

5. Die braunen durchscheinenden Flecke auf Porzellan oder in der Sublimationsröhre des MARSHSchen Apparates bestehen nicht, wie bis jetzt angenommen wurde, aus dünnen Schichten des schwarzen Arsens, sondern aus dem braunen, festen Arsenwasserstoff AsH_3 , welcher hier durch Zersetzung des gasförmigen Arsenwasserstoffes AsH_3 durch die Hitze entstanden ist.

6. Bei der Sublimation des Arsens in einem wirklich indifferenten Gase, wie z. B. Kohlensäure, entstehen nur die beiden undurchsichtigen Arsenmodifikationen (schwarzes und silberglänzendes As). Sobald jedoch Sauerstoff (Erhitzung bei teilweisem Zutritt der Luft) oder Wasserstoff (Sublimation in einem H-Strom) anwesend sind, entstehen braune, durchsichtige Produkte (As_2O , AsH).

7. Während das Arsen sogar in feinsten Zerteilung unlöslich ist in allen Flüssigkeiten, lösen sich die braunen AsH -Flecken auf Porzellan in einigen Flüssigkeiten, besonders deutlich in Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe (z. B. kochendem Xylol), jedoch auch in warmen Jodmethylen und in heißer konzentrierter Kalilauge.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. April 1893.

Über die Natur gewisser Lösungen und über eine neue Methode zur Untersuchung derselben.

Von

M. CAREY LEA.¹

Die drei starken Säuren, deren Eigenschaften wir am besten kennen, haben die gemeinsame Eigentümlichkeit, zwei Klassen von Verbindungen zu bilden, nämlich solche, die in Lösungen ganz neutral und ganz beständig sind, und andere, die sich sofort zersetzen, sowie man versucht, sie in Wasser zu lösen. Beispiele der ersten Art sind die Alkalisalze, während Quecksilbersulfat, Wismutnitrat und Zinnchlorür, sowie die Thalliumoxydsalze aller drei Säuren zu der zweiten Klasse gehören.

Innerhalb dieser Grenzen giebt es gewisse Zwischenstufen, bei denen wir nicht genau wissen, in welcher Form sich die Salze in Lösung befinden. — Es braucht wohl nicht besonders darauf hingewiesen zu werden, daß das bisher Gesagte sich nicht auf die Dissoziation in Anione und Katione, sondern auf eine ganz andere Erscheinung, auf die Zersetzung in freie Säure und basische Salze bezieht.

Bei den Sulfaten — mit diesen wird sich die vorliegende Abhandlung beschäftigen — ist bekanntlich die Zahl der gegen Lackmus ganz neutral reagierenden Metallsalze verhältnismäßig klein; die normalen Sulfate der Schwermetalle reagieren alle sauer, selbst nach wiederholter Umkrystallisation aus Lösungen, die durch freies Alkali alkalisch gemacht sind; ebenso die normalen Sesquisulfate. Diese Reaktion sollte untersucht werden, und es war festzustellen, ob in einigen oder allen Fällen freie Säure anwesend war.

Die Unklarheit, die bisher über diesen Punkt besteht, hängt zum Teil von der unvollkommenen Art unserer Indikatoren ab. Lackmus, der beste von ihnen, wird bei Berührung mit Körpern, die ihm Alkali entziehen, sofort gerötet, während Methylorange, der bei manchen für noch empfindlicher gilt als Lackmus, bei Berührung

¹ Nach dem Manuskripte deutsch von A. ROSENHEIM.

mit einigen Metallsalzen zersetzt zu werden scheint und statt einer dunkleren, eine hellere Farbe annimmt, selbst wenn freie Säure anwesend ist. Dieser Umstand verringert naturgemäfs seine Verwendbarkeit.

Weiterhin wurde folgende Methode zum Nachweis freier Schwefelsäure neben gebundener angegeben: Die Lösung wird auf 100° erwärmt und dann bei Gegenwart einer geringen Menge einer organischen Substanz, die bei Anwesenheit freier Schwefelsäure sich schwärzt, zur Trockene verdampft. Für unsere Zwecke, die Natur einer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur festzustellen, war eine solche Methode ganz wertlos.

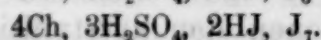
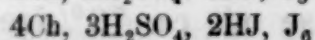
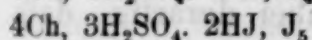
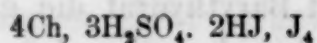
Jedoch gelang es, mit Hülfe einer neuen Reaktion die Verhältnisse solcher Lösungen zu untersuchen und mit grofser Genauigkeit und Schärfe freie Schwefelsäure, selbst in Spuren, neben Sulfaten nachzuweisen.

Dieselbe beruhte auf folgenden Beobachtungen: Aus dem wohlbekannten, von HERAPATH entdeckten Sulfat von Jodchinin, welches das Licht polarisiert, kann man, ohne das Molekül zu spalten, mit Baryumkarbonat oder mit Barythydrat die ganze Schwefelsäure entfernen. Man verfährt dabei derartig, dafs man die Baryumverbindung in einem Becherglase mit ca. 70%igem Alkohol bedeckt und hierzu in kleinen Portionen den krystallisierten Herapathit bringt. In kaltem Alkohol dieser Konzentration löst sich derselbe an und für sich nur sehr wenig. Bei Gegenwart der Baryumverbindung jedoch geht er leicht und in grofsen Mengen in Lösung und ergibt eine weingelb gefärbte Flüssigkeit. Läfst man diese Lauge freiwillig abdunsten, so resultiert ein bernsteinfarbiger Firnis, der nicht die geringste Krystallisation zeigt. Sobald man zu dieser Lösung auch nur die kleinste Spur von Schwefelsäure hinzusetzt, scheiden sich beim Eindampfen eine charakteristische blauschwarz gefärbte Haut und einzelne Krystalle von Jodchininsulfat ab. Zur Darstellung dieses Reagens wendet man am besten Baryumkarbonat an, da hierbei die Zersetzung gleichmäfsig sich vollzieht und man sicher kein überschüssiges Baryum in der Lösung behält. Baryumkarbonat zersetzt schwefelsaures Jodchinin unter langsamer Entwicklung von Kohlensäure; die Lösung scheint demnach eine freie Base zu enthalten.

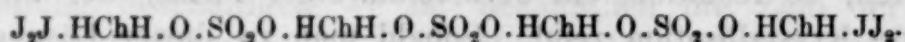
Aus dieser Lösung wird sehr leicht durch freie Schwefelsäure, aber nicht durch gebundene, das Sulfat zurückgewonnen; und da der so gebildete Herapathit eine sehr gut charakterisierte Substanz

ist, so hat man ein sehr anwendbares Mittel, um zu entscheiden, ob in gewissen Lösungen freie oder gebundene Schwefelsäure enthalten ist. Die gebundene Schwefelsäure braucht durchaus nicht mit einer starken Basis vereinigt zu sein; neutrale Sulfate schwacher Basen geben absolut keine Reaktion; ebensowenig verursachen schwefelsaures Brucin oder Chinin die Bildung von Herapathit, sie reagieren nicht stärker als z. B. Natriumsulfat. Daraus, daß auch schwefelsaures Chinin keinen Herapathit, mit dem Reagens bildet, folgt, daß kein freies Jod anwesend ist, und daß mithin das Jodchininmolekül nicht gespalten wurde.

Es ist hier nicht der Platz, im einzelnen auf die Chemie der Jodchininverbindungen einzugehen. Die ganze Reihe der sauren Persulfate ist eingehend von JÖRGENSEN¹ studiert, der sieben Verbindungen von Chinin, Schwefelsäure und Jod unterschied, von denen vier die Herapathitform haben; d. h. drei Moleküle Schwefelsäure auf vier Chinin und zwei Jodwasserstoffsäure, sowie eine wachsende Quantität von Jod enthalten. Setzt man Ch für $C_{20}H_{24}N_2O_2$, so ergibt sich die Zusammensetzung der vier Salze als:



Das erste Glied der Reihe ist der Herapathit. Alle Verbindungen sind isomorph (l. c. S. 253). Nach JÖRGENSENS Ansicht ist der Herapathit als „halb Superjodid, halb Sulfat“ aufzufassen, und er giebt ihm die rationale Formel:



Es hatte sich nun ergeben, daß die Schwefelsäure nicht allein durch Baryumkarbonat, sondern auch durch Barythydrat entfernt werden kann, ohne daß das Molekül gespalten wird. Man kann leicht nachweisen, daß die Lösung von Herapathit selbst nach der Behandlung mit Baryumkarbonat keine Schwefelsäure mehr enthält; man fügt zu der Lösung Ammoniak, bis sie eine hellgelbe Farbe annimmt, verdampft zur Trockene und nimmt mit sehr verdünnter Salzsäure in der Wärme auf; eine wässrige Lösung von Baryumchlorid ergibt alsdann keinen Niederschlag und selbst keine Trübung beim Stehen. Es erscheint zweifelhaft, ob eine Substanz von der

¹ Journ. pr. Chem. [2], 14, 213 ff.

durch obige Formel ausgedrückten Konstitution ihr Molekül nach der Entfernung der Schwefelsäure unzersetzt erhalten könnte.

Die Anwendung des Reagens führte zu folgenden Ergebnissen.

1. Sulfate von der Form $R^I_2SO_4$ oder $R^{II}SO_4$.

Ich fand, daß diese Salze sich in Wasser lösen und in unveränderter Gestalt in den Lösungen vorhanden sind, ohne Schwefelsäure abzuspalten, selbst in den Fällen, wo die Lösungen sauer auf Lackmus reagieren. Der Prüfung unterworfen wurden die Sulfate der Alkalien, die von Mg, Zn, Cd, Cu, Ni, Co, Mn, Tl; ferner die Sulfate von Morphin, Chinin, Strychnin und Brucin. Neben dieser Reihe findet sich eine einzige, sehr interessante Ausnahme.

Eine Lösung von Eisenoxydulsulfat enthält stets freie Säure, gleichgültig, wie oft der Körper umkrystallisiert und unter welchen Bedingungen er dargestellt wurde. Eine kleine Flasche wurde mit frisch destilliertem und gut ausgekochtem Wasser gefüllt und verschlossen hingestellt, bis das Wasser erkaltet war. Hierin wurde Eisenoxydulsulfat gelöst und eine hinlänglich groÙe Menge Potasche hinzugefügt, um einen beträchtlichen Teil des Oxydes auszufällen. Selbst diese Lösung gab die Reaktion auf freie Schwefelsäure. Ebenso verhalten sich die Doppelsalze von Eisenoxydulsulfat mit Ammoniak und mit Magnesia; ihre Lösungen enthalten immer freie Säure, gleichgültig, wie oft sie umkrystallisiert oder durch Ausfällung mit Alkohol aus wässriger Lösung gereinigt wurden. Dieses außergewöhnliche Verhalten ist vielleicht der groÙen Neigung der Eisenoxydulverbindungen, Sauerstoff zu absorbieren, zuzuschreiben, denn Sesquisulfate dissoziieren, wie alsbald gezeigt werden wird, in Lösung.

Abgesehen von dieser einen Ausnahme lösen sich die oben erwähnten Sulfate der Schwermetalle, ohne Zersetzung zu erleiden, in Wasser, wenn ihre Lösungen auch Lackmus röten. Die angeführten Alkaloide ergeben Sulfate, die nach wiederholter Reinigung ganz neutral auf Lackmus reagieren.

Um diese Verschiedenheiten zu erklären, muß man sich daran erinnern, daß alle diejenigen Salze Lackmus röten, in denen die Affinität der Säure dem Kali des Lackmus gegenüber nicht durch zwei entgegenwirkende Affinitäten im Gleichgewicht gehalten wird, nämlich durch die Affinität, welche die Basis des Salzes an die Säure und durch die, welche das Kali an das Lackmus bindet. Ist die Basis hinlänglich schwach, so gewinnt die Affinität ihrer Säure für das Kali das Übergewicht.

Es ist eine interessante Beobachtung, daß die Reaktion durch Hinzufügung eines zweiten Körpers, der ganz neutral ist, geändert werden kann. So reagiert Quecksilberchlorid schwach sauer gegen Lackmus; jedoch ändert sich das, sowie man Chlorkalium zusetzt. Die Neigung, Doppelsalze zu bilden, ändert den Ausgleich der Affinitäten.

Die ganze Frage läßt sich demnach auf die nach der Stärke der Base, mit der die Säure verbunden ist, zurückführen, und es folgt daraus zwingend, daß selbst sehr schwache Alkaloide stärkere Basen sind, als manche Metalloxyde, z. B. die Oxyde des Zinks, Kupfers, Kobalts etc.

Obgleich diese Folgerung unzweifelhaft erscheint, mögen noch einige weitere Beweise angeführt werden. Die Alkaloide variieren außerordentlich in ihrer Stärke als Basen: manche, die keinen Sauerstoff enthalten, erreichen an Stärke fast das Ammoniak, so Nikotin und Coniin. Innerhalb der Klasse der sauerstoffhaltigen Alkaloide giebt es hinsichtlich ihrer Stärke große Verschiedenheiten. Morphin und Codein sind starke Basen und fällen bekanntlich Eisen-, Kupfer-, Nickel- und Kobaltsalze. Die schwächeren Alkaloide scheinen in dieser Beziehung noch nicht untersucht zu sein und wurde daher eines von ihnen der Prüfung unterworfen.

Brucin, eines der schwächeren Alkaloide, wird aus seinen Salzlösungen durch Morphin, Strychnin etc. ausgefällt. Es bildet schön krystallisierende, neutrale und saure Sulfate. Das Alkaloid selbst löst sich nur sehr wenig in kaltem Wasser, und arbeitet man daher besser mit Lösungen von 50—60°. Schwefelsaures Zink, Cadmium, Kupfer, Mangan, Nickel und Kobalt werden, wie versucht wurde, leicht durch Brucin gefällt. Die Reaktion ist gut kenntlich und leicht zu erhalten, besonders bei Kobaltsalzen, bei denen sich die rosarote Lösung schnell mit blauen Flocken des Oxydes erfüllt.

Daß schwache Basen, wie die Oxyde des Zinks, Cadmiums und Kupfers, durch ein schwaches Alkaloid, wie das Brucin, gefällt werden, ist nicht überraschend; anders liegt der Fall bei stärkeren Basen, wie Manganoxydul, Nickel und Kobaltoxyd, von denen die letzten zwei von MENDELEJEFF als „recht energische“ Basen bezeichnet werden. Doch diese Bezeichnung kann immer nur als eine relative gelten, denn man kann unzweifelhaft keine Basis stark nennen, deren neutrale Salze Lackmus röten.

In einer Lösung von Magnesiumsulfat bringt Brucin keinen Niederschlag hervor. Magnesia ist nämlich eine stärkere Basis, und

seine Salze reagieren neutral gegen Lackmus, nicht etwa, weil die Säuren mehr abgesättigt wären, sondern weil das Kali des Lackmus unfähig ist, die Säuren der Basis zu entziehen.

2. Sesquisulfate.

Schwefelsaures Chromoxyd: Das violette Salz wurde frei von dem grünen durch Einwirkung von Schwefelsäure auf das Nitrat erhalten. Es wurde durch wiederholte Fällung mit Alkohol und Auswaschen von dem Überschuss an Säure befreit. Es war atlasglänzend und bläuviolett gefärbt. In seiner Lösung zeigte die Probe mit der Reagensflüssigkeit stets die Anwesenheit freier Schwefelsäure an.

Schwefelsaures Aluminium: Es wurde auf demselben Wege, wie das vorige Salz, von dem Überschuss an Säure befreit, und ergab dieselbe Reaktion.

Schwefelsaures Beryllium: Dieselbe Behandlung und gleiche Reaktion, wie bei den vorigen Körpern.

Schwefelsaures Eisenoxyd: Die gleiche Reaktion.

In allen Fällen war die Reaktion sehr scharf; sie beweist, dass die Sesquisulfate als solche in Lösung nicht existieren, und dass ein Teil ihrer Säure in Freiheit gesetzt wird.

3. Alaune.

Die Alaune zeigen, mit einer beachtenswerten Ausnahme, wie zu erwarten war, ähnliche Reaktionen, wie die Sesquisulfate.

Thonerdekalialaun dissoziiert stets in Lösung. Eine Probe, die durch Synthese aus reinem Aluminiumsulfat und Kalisulfat erhalten war, wurde zehnmal umkrystallisiert und die Krystalle gründlich ausgewaschen. Nach der letzten Umkrystallisation war die Reaktion auf freie Schwefelsäure noch ebenso deutlich, wie vorher.

Eisenammoniakalaun dissoziiert gleichfalls in Lösung.

Kaliumchromalaun: Dieser Alaun verhält sich wesentlich anders. Nach zwei- bis dreimaligem Umkrystallisieren, das natürlich bei niedriger Temperatur ausgeführt werden muss, können die Krystalle, ohne zu dissoziieren, in Wasser gelöst werden. Die Reagenslösung beweist die Abwesenheit freier Schwefelsäure.

Dieser Körper ist also offenbar der einzige von den Alaunen, der als solcher in Lösung vorhanden ist.

Die Alaune bilden eine Reihe, innerhalb der die Eigenschaften je nach der Natur des in dem Körper enthaltenen Sesquisalzes

variieren. An der Spitze steht der Chromalaun: ganz beständig in Lösung; dann folgt der Thonerdealaun: dissoziiert zwar in der Lösung, bildet sich aber beim Krystallisieren sehr leicht wieder; weiter folgt der Eisenalaun, der auch dissoziiert und sich etwas weniger leicht beim Umkrystallisieren wieder bildet; endlich der Manganaalaun, dessen violette Oktaeder beim Lösen in reinem Wasser so vollständig dissoziieren, daß sie sich durch Krystallisation nicht wieder bilden können.

4. Saure Sulfate.

Früher hielt man es für eine erwiesene Thatsache, daß die sauren Alkalisalze in wässrigen Lösungen sich vollständig in neutrale Salze und freie Säure zersetzten. Bei einer Betrachtung dieses Gegenstandes citiert BERTHELOT ANDREWS und FAVRE und SILBERMANN als entschiedene Vertreter dieser Ansicht. Seine eigenen Untersuchungen führten ihn zu dem Schluss, daß die Zersetzung niemals eine vollständige sei, und daß bestimmte Mengen von saurem Sulfat immer anwesend seien, um so weniger, je größer der Überschufs an Wasser, um so mehr, je größer der Überschufs an freier Säure war. Die Bildung von saurem Sulfat war immer eine endothermische Reaktion; bei NaHSO_4 z. B. wurden 1.05 Cal. absorbiert. Er bemerkt noch besonders, daß bei Zusatz sehr kleiner Mengen freier Säure die Neigung zu einer vollständigen Vereinigung zu saurem Salze vorhanden sei.¹

Das letzte Resultat widerspricht meinen Beobachtungen, und ich will demgemäß meine Reaktionen genauer anführen.

Ich fand stets, daß der Zusatz einer Spur Schwefelsäure zu einer Lösung von neutralem Alkalisulfat die Reaktion der freien Säure hervorbrachte. Die Versuche wurden folgendermaßen angestellt: Zu 40 ccm destilliertem Wasser wurden zwei Tropfen Schwefelsäure gesetzt und in der einen Hälfte der Lösung 1 g neutrales Natriumsulfat aufgelöst. Beide Hälften der Lösung wurden mit dem Reagens geprüft, wobei die freie Schwefelsäure ebenso leicht neben dem großen Überschufs von Natriumsulfat, wie in dem Teil, der kein Salz enthielt, nachgewiesen wurde.

Hieran läßt sich allerdings die folgende Kritik üben: Alkohol entzieht festem sauren Natriumsulfat Schwefelsäure, ein Beweis, wie MENDELEJEFF bemerkt, für die außerordentlich schwache Bindung

¹ *Mech. Chim.* 2, 318, 323.

an das neutrale Salz. Bei der vorliegenden Prüfung kann die Reaktion nur in alkoholischer Lösung ausgeführt werden, und man könnte sagen, daß der Alkohol erst das feste Salz ausfällt und ihm dann freie Säure entzieht. Dieser Einwurf ist begründet, doch läßt er sich wohl folgendermaßen widerlegen: Wendet man so verdünnte und so wenig Schwefelsäure an, als ein sicherer Nachweis noch eben erlaubt, und setzt man dann einen großen Überschufs von neutralem Natriumsulfat hinein, so tritt absolut keine Änderung in der Reaktion ein. Man kann daraus den begründeten Schluss ziehen, daß keine Verbindung eingetreten ist, weil man sonst annehmen müßte, daß Alkohol die ganze Säure, die sich mit festem neutralem Sulfat vereinigt, entziehen könnte, und das ist höchst unwahrscheinlich. Das Gewicht der Thatsachen scheint demnach für die vollständige Spaltung innerhalb der Lösung in neutrales Salz und freie Säure zu sprechen.

Entwässert man Herapathit durch längeres Stehen über Schwefelsäure oder durch mehrstündiges Erhitzen auf 100°, so geht die Farbe des Körpers von grün in dunkelbraun über, und er verliert seinen Glanz. Er löst sich dann wenig in kochendem Alkohol und scheidet sich beim Erkalten daraus in schwärzlichen kleinen Partikeln ab, die nur geringe Spuren von Krystallisation zeigen.

Bringt man die braune Substanz in einem Fläschchen mit getrocknetem Baryumkarbonat und absolutem Alkohol zusammen, so ist kaum eine Spur einer Einwirkung zu bemerken. Die Flüssigkeit färbt sich kaum, selbst wenn sie erwärmt wird, und das Salz behält seine braune Farbe. Ein Zusatz von wenig Wasser bringt sofort eine Reaktion hervor. Die dunkelbraune Farbe geht in metallisches Grün über, und es tritt eine gleichmäßige Lösung ein, je nachdem die Schwefelsäure durch das Baryumkarbonat entfernt wird.

Wir haben hier den merkwürdigen Fall, daß zwei in Wasser ganz unlösliche Körper nur aufeinander reagieren, wenn Wasser anwesend ist, daß dann aber schleunige Umsetzung eintritt.

Es fragte sich naturgemäß, ob es immer notwendig sei, erst den Herapathit darzustellen und dann zu zersetzen, oder ob man nicht gleich eine Reagenslösung durch Einwirkung von Jod auf Chinin erhalten könnte. Eine Jodlösung bringt in Chininlösung sofort einen voluminösen gelben Niederschlag hervor, der sich, falls die Lösungen nicht zu konzentriert sind, schnell wieder löst; die so

erhaltene Flüssigkeit ergibt, wenn sie kein überschüssiges Jod enthält, bei Zusatz von Schwefelsäure sofort Herapathit.

Die Reaktion ist jedoch nicht so empfindlich; Spuren von Schwefelsäure können nur mit der aus dem Herapathit gewonnenen Lösung nachgewiesen werden. Das kommt offenbar daher, daß bei Anwendung reinen Herapathites die Lösung absolut keinen Überschuss von Jod oder Chinin enthält, während trotz größter Sorgfalt bei Versuchen, Jod und Chinin zu mischen, sich ein kleiner Überschuss von einem der beiden nicht vermeiden liefs, wodurch jedenfalls die Empfindlichkeit des Reagens verloren geht. Ist überschüssiges Chinin vorhanden, so werden Spuren der Schwefelsäure gebraucht, es abzusättigen und, wie schon oben ausgeführt, entzieht das Reagens keine Schwefelsäure dem Chinin oder anderen Alkaloiden. Ist andererseits Jod im Überschusse da, so bildet sich zuerst eine jodhaltigere, löslichere und nicht so gut wie Herapathit krystallisierende Base. So werden in beiden Fällen erst Spuren von Schwefelsäure verbraucht, ehe die eigentliche Reaktion eintritt, und versagt daher die Reaktion, wenn nur ein Spur Säure vorhanden ist.

Man stellt daher besser zunächst den Herapathit dar, und es möge hier eine Methode zu seiner Gewinnung beschrieben werden.

In ein GRIFFINSches Becherglas bringt man 100 ccm 95%igen Alkohol, 5 g schwefelsaures Chinin, 40 ccm 50%ige Essigsäure, setzt hierzu 7 ccm einer zehnfach verdünnten Schwefelsäure, setzt das Becherglas aufs Wasserbad, erhitzt es, bis der Alkohol ruhig kocht, und giebt dann unter fortgesetztem Rühren 20 ccm einer 10%igen Jodlösung hinzu. Man entfernt darauf die Flamme, bedeckt das Becherglas mit einer Glasplatte und läßt es langsam mit dem Wasserbade erkalten. Am nächsten Tage bringt man die Krystalle aufs Filter, wäscht sie mit 70%igem Alkohol und trocknet sie bei gewöhnlicher Temperatur zwischen Fließpapier.

Herapathit ist eine sehr beständige Verbindung. Ich hatte ein Präparat vor mehr als dreißig Jahren dargestellt und dasselbe in einer verkorkten, aber nicht versiegelten weißen Flasche, dem Lichte frei ausgesetzt, aufbewahrt. Dasselbe war offenbar unverändert und wurde teilweise bei vorliegender Arbeit verwendet.

Bei der Darstellung der Reagenslösung kann man Zeit sparen, wenn man einen beträchtlichen Überschuss von Baryumkarbonat anwendet und häufig schüttelt. Der Herapathit muß fein gepulvert sein. Wenn die grünen Teilchen ganz verschwunden sind, gewöhnlich nach ein bis zwei Tagen, filtriert man die Lösung ab und läßt sie

unter häufigem Umschütteln einige Tage in Berührung mit einer neuen Portion von Baryumkarbonat. Man kann nicht, wie man glauben sollte, auf die Abwesenheit der letzten Spuren von Schwefelsäure prüfen, indem man die Lösung verdunsten läßt und auf Herapathitkrystalle untersucht. Eine Lösung kann zu einem gelben Firnis eintrocknen und doch Schwefelsäure enthalten, wie sich nachweisen läßt, wenn man sie mit etwas Ammoniak eindampft, den Rückstand mit sehr verdünnter Salzsäure aufnimmt und einen Tropfen Chlorbaryum zusetzt. Die folgende Reaktion ist jedoch viel einfacher und deutlicher: Läßt man eine Lösung freiwillig verdunsten, zu der man ein bis zwei Tropfen einer Oxalsäurelösung zugesetzt hat, so scheidet sich, falls die geringste Spur von Herapathit anwesend ist, dieselbe in charakteristischen Krystallen aus als kleine schwarze Rosetten oder dünne, braun durchscheinende Platten, die, übereinandergelegt, schwarz aussehen. Eine große Anzahl Säuren hat die Eigenschaft, die Krystallisation zu fördern, z. B. Essigsäure, Citronensäure, Weinsäure, Äpfelsäure und selbst Arsen-säure, während andererseits Salzsäure, Bromwasserstoff- und Salpeter-säure nicht dazu befähigt sind.

Dies läßt sich folgendermaßen erklären: Jodchinin ist ein Kolloid und kann in großen Mengen die verhältnismäßig geringe Menge von Herapathit an der Krystallisation hindern. Der Zusatz einer der erstgenannten Säuren führt offenbar die kolloidale Base in ein krystallinisches Salz über, das natürlich der Krystallisation des Herapathites nicht länger hinderlich ist.

Anwendung der Methode: Nachdem man sich versichert hat, daß die Reagenslösung vollständig frei von Herapathit ist, bringt man einige Tropfen der zur untersuchenden Lösung in eine Porzellanschale, setzt etwas Alkohol und einige Tropfen der Reagenslösung hinzu. Hat man etwas mehr als eine Spur Schwefelsäure in Lösung, so entsteht sofort ein schwarzer Niederschlag. Hat man weniger in Lösung, so erhält man zwar nicht sofort ein Resultat; doch sowie der Alkohol abdunstet, verbleibt eine Haut schwarzer Krystalle, die man unter der Lupe gut erkennen kann. Man kann so Spuren von 0.000015 g, ca. $\frac{1}{66}$ mg Schwefelsäure mit Sicherheit nachweisen, wenn man keinen zu großen Überschufs der Reagenslösung anwendet. Um so kleine Mengen nachweisen zu können, muß man sich immerhin mit der Reaktion vertraut gemacht haben.

Mit größeren Mengen freier Schwefelsäure fällt der violett-schwarze charakteristische Niederschlag aus. Arbeitet man mit

Mengen, die zu gering sind, um sofort einen Niederschlag zu ergeben, so wärmt man vorteilhaft die Schale vorher etwas an. Dann erhält man nach zwei bis drei Minuten eine Krystallisation und läuft weniger Gefahr, daß durch Anwesenheit oxydierender Säuren eine sekundäre Reaktion auftritt.¹

Die aus den beschriebenen Versuchen sich ergebenden Schlüsse sind, kurz zusammengefaßt, folgende:

1. Die Lösung von Jodchinin ist ein gutes Reagens auf freie Schwefelsäure, selbst zur Auffindung von Spuren derselben, neben gebundener Schwefelsäure.

2. Die saure Reaktion der Sulfate von schweren Metallmonoxyden beruht nicht auf Dissoziation. Die Lösungen ihrer Sulfate enthalten keine freie Schwefelsäure, mit Ausnahme von Eisenoxydulsulfat, dessen Lösung stets freie Säure enthält.

3. Die untersuchten Sesquisulfate dissoziieren immer in Lösung.

4. Alaune dissoziieren immer in Lösung. Eine bemerkenswerte Ausnahme bildet der Chromalaun, der unzersetzt in Lösung ist.

5. Saure Salze dissoziieren stets in Lösung. Die Dissoziation ist eine sehr starke, vielleicht sogar eine vollständige.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Mai 1893.

¹ Sehr kleine Spuren freier Schwefelsäure findet man folgendermaßen: Trocknet die Reagenslösung ein, ohne eine Reaktion zu geben, so bringt man 1 oder 2 ccm Alkohol in die Schale und schwenkt langsam um. Hat sich die gelbe Haut gelöst, so kann noch ein blauschwarzes Häutchen zurückbleiben, bestehend aus Herapathit, der viel weniger löslich, der Einwirkung des Alkohols länger widersteht. Diese sehr empfindliche Probe sollte niemals unterlassen werden.

Die Doppelhalogenide von Arsen mit Cäsium und Rubidium und einige Verbindungen des Arsentrioxys mit den Halogeniden von Cäsium, Rubidium und Kalium.

Von

H. L. WHEELER.¹

Mit 6 Figuren im Text.

Bisher sind keine Verbindungen von Arsenhalogeniden mit Alkalihalogeniden bestimmt beschrieben. NICKLÈS² führt in seiner Arbeit über die Bromide und Jodide des Arsens, Antimons und Wismuts an, daß diese Salze sich mit Alkali-Bromiden, bezw. -Jodiden verbinden, doch beim Arsen giebt er keine Analysen der von ihm erhaltenen Verbindungen an, und er beschreibt nicht die Methoden, die er zur Darstellung derselben benutzte. Er erwähnt sogar nicht, mit welchen Alkalihalogeniden er seine Versuche ausführte. EMMET,³ HARMS,⁴ sowie SCHIFF und SESTINI⁵ haben Verbindungen von Arsentrioxyd mit Kaliumhalogeniden beschrieben, indes ist diese Körperklasse am eingehendsten von RÜDORFF⁶ studiert worden. Seine Resultate weisen auf die Existenz zweier Typen dieser Klasse von Verbindungen hin, von denen die erste 1 Mol. Alkalihalogenid auf 1 Mol. Arsentrioxyd enthält, während die andere diese Bestandteile im Verhältnis 1 : 2 besitzt. In der vorliegenden Untersuchung erhielt man die ganze Reihe der Cäsium- und Rubidium-Oxyhalogenide vom Typus 1 : 1, während die Bildung des Typus 1 : 2 nicht beobachtet wurde. Es zeigt sich offenbar eine Abstufung in der Beständigkeit von den Oxychloriden bis zu den Oxyjodiden, indem die Beständigkeit mit dem steigenden Atomgewicht der Halogene wächst. Versuche, Doppelhalogenide des fünfwertigen Arsens darzustellen, waren erfolglos.

¹ Nach dem Manuskripte des Verfassers deutsch von HERMANN MORAHT.

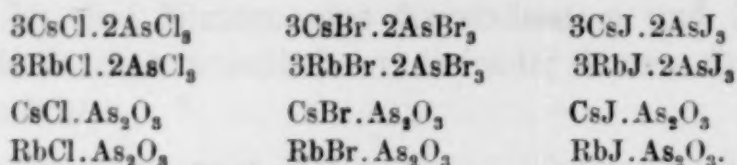
² *Compt. rend.* **48**, 839; *Journ. Pharm.* [3], **41**, 142; *Rép. Chim. pure* **1**, 366.

³ *Amer. J. science (Sill.)* [1] **18**, 58. — ⁴ *Ann. Pharm. Chim.* **91**, 371.

⁵ *Ann. Pharm. Chim.* **228**, 72.

⁶ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **19**, 2668; **21**, 3053.

Die neuen Verbindungen, die in dieser Abhandlung beschrieben werden sollen, sind folgende:



Bei Versuchen, ein Doppeljodid von Kalium und Arsen darzustellen, wurde die Verbindung $\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{KJ}$ erhalten, die von RÜDORFF¹ nicht beobachtet war.

Es ist hervorzuheben, daß nur ein Typus von Doppelhalogeniden erhalten wurde. Dieser Typus entspricht dem am leichtesten darzustellenden Doppelchlorid von Cäsium und Antimon, das REMSEN und SAUNDERS² beschrieben haben, und dem von Cäsium und Wismut, das REMSEN und BRIGHAM³ beschrieben haben. Zahlreiche Versuche, Arsendoppelhalogenide von einem anderen Typus als diesem einzigen darzustellen, wurden angestellt, doch sind dieselben ausnahmslos erfolglos gewesen, obwohl mehrere Typen von Antimon- und Wismut-Doppelhalogeniden beschrieben worden sind. An verschiedenen Beispielen haben WELLS und WHEELER⁴ gezeigt, daß Cäsium- und Rubidium-Halogenide beständigere und vollständigere Doppelsalzreihen bilden, als die Halogenide der anderen Alkalimetalle. Diese Thatsache wird abermals gut bestätigt durch die Doppelhalogenide des Arsens, denn die Cäsium- und Rubidium-Doppelhalogenide lassen sich ohne Schwierigkeit darstellen, während man kein Doppelhalogenid mit Kalium erhielt.

Darstellungsmethoden.

Zur Darstellung der Doppelhalogenide ist eine stark saure Lösung nötig, um der Zersetzung des Arsenhalogenids und der daraus folgenden Bildung von Oxyverbindungen vorzubeugen. Die Doppelhalogenide sind in der starken Halogen-Säure weniger löslich, als in der verdünnten. Ein Überschufs des einen oder des anderen Bestandteils hat keinen Einfluß auf die Zusammensetzung der erhaltenen Produkte. Die Bildung von As_2O_3 -Verbindungen beobachtete man beim Behandeln der Doppelhalogenide oder einer Lösung ihrer Bestandteile in starken Säuren mit Wasser oder ver-

¹ Loc. cit. — ² Amer. Chem. Journ. 14, 152.

³ Amer. Chem. Journ. 14, 164.

⁴ Amer. J. science (Sill). [3], 43, 475; 44, 42.

dünnten Säuren. Die Oxyverbindungen sind schwer in verdünnten Säuren löslich, starke Säuren verwandeln die Cäsium- und Rubidium-Verbindungen in die Doppelhalogenide.

Analytische Methode.

Die Salze wurden an der Pumpe filtriert und ohne Verzug sorgfältig von der Mutterlauge durch Pressen zwischen Papier befreit. Dann trocknete man sie an der Luft; in keinem Falle benutzte man Wasser zum Waschen derselben. Zur Arsenbestimmung wurde das Salz in der Kälte in Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1.1 gelöst und etwa eine Stunde lang durch die Lösung Schwefelwasserstoff geleitet; dann fügte man etwas Alkohol hinzu und erwärmte das Ganze kurze Zeit auf dem Wasserbade, um den überschüssigen Schwefelwasserstoff zu verjagen und die Abscheidung der letzten Spuren von Arsentrisulfid zu bewirken. Das Arsensulfid wurde auf einem Gooch-Filter gesammelt, nach dem Auswaschen mit Wasser, Alkohol und Schwefelkohlenstoff bei 100° getrocknet und gewogen. Zum Filtrat fügte man Schwefelsäure und bestimmte das Alkalimetall als normales Sulfat durch Eindampfen und Glühen des Rückstandes in einem Strom mit Ammoniak beladener Luft. Die Halogene wurden in einer besonderen Portion in der gewöhnlichen Weise als Silberhalogenide bestimmt.

Die Doppelhalogenide.

Cäsium- und Rubidium-Arsenochloride: $3\text{CsCl} \cdot 2\text{AsCl}_3$ und $3\text{RbCl} \cdot 2\text{AsCl}_3$.

Dieselben besitzen eine blafsgelbe Farbe wie die entsprechenden Antimon- und Wismut-Doppelchloride. Das Cäsiumsalz wurde durch Auflösen von 250 g CsCl in verdünnter Salzsäure erhalten; dann fügte man 2 g As_2O_3 in verdünnter HCl hinzu. Dasselbe brachte einen Niederschlag hervor, der sich auf Zusatz von etwa 2 l heifser Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,1 auflöste. Beim Erkalten schieden sich lichtgelbe Krystalle aus; ein Teil derselben wurde aus starker salzsaurer Lösung von AsCl_3 umkrystallisiert. Das Rubidiumsalz wurde in derselben Weise dargestellt, aufer dafs weit stärkere Lösungen erforderlich waren. Gesättigte Lösungen von Rubidium- und Arsenchlorid in 20%iger Salzsäure erzeugen beim Mischen keinen Niederschlag, doch auf Zusatz von konzentrierter HCl scheiden sich glänzende Flitter des Doppelsalzes ab. Die Analyse dieser Produkte ergab:

	Mit überschüssigem CsCl dargestellt:		Mit überschüssigem AsCl ₃ dargestellt:		Berechnet für 3CsCl.2AsCl ₃ :
Cs	46.14	45.27	45.09		45.94
As	17.15	—	17.11		17.27
Cl	36.89	36.74	36.12		36.79
	Gefunden:		Berechnet für 3RbCl.2AsCl ₃ :		
Rb	35.55		35.33		
As	20.14		20.66		
Cl	44.04		44.01		

Beide Salze lassen sich aus Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1.1 umkrystallisieren. 100 Teile HCl vom spezifischen Gewicht 1.2 lösen 0.429 Teile des Cäsiumsalzes und 2.935 Teile der Rubidiumverbindung auf. Da das entsprechende Kaliumsalz offenbar nicht existiert, geben diese Löslichkeiten eine geeignete Methode zur Darstellung von kaliumfreiem Cäsium und Rubidium an die Hand.

Cäsium- und Rubidium-Arsenobromide: 3 CsBr.2 AsBr₃ und 3 RbBr.2 AsBr₃.

Dieselben sind bernsteingelb, indem die Schattierung etwas dunkler als die der Chloride ist. Sie lassen sich am bequemsten bei Anwendung eines Überschusses des Alkalihalogenids darstellen. Man bereitete starke, heisse Lösungen der Alkalibromide in etwa 40%iger HBr; bei Zusatz von AsBr₃-Krystallen schmolzen dieselben, aber erstarrten bald zu einer gelben Masse des Doppelhalogenids. Dasselbe löste sich beim Kochen, und beim Erkalten erhielt man glänzende gelbe Krystalle. — Diese Verbindungen lassen sich unverändert aus starker HBr umkrystallisieren; die Analyse ergab:

	Gefunden:	Berechnet für 3 CsBr.2 AsBr ₃ :	
Cs	31.91		31.44
As	11.89		11.82
Br	56.94		56.74
	Mit überschüssigem RbBr dargestellt:	Mit überschüssigem AsBr ₃ dargestellt:	Berechnet für 3 RbBr.2 AsBr ₃ :
Rb	23.35	—	22.77
As	12.55	—	13.31
Br	63.97	64.43	63.92

Cäsium- und Rubidium-Arseniodide: 3 CsJ.2 AsJ₃ und 3 RbJ.2 AsJ₃.

Dieselben sind tiefrot; die größeren Krystalle der Cäsiumverbindung sind undurchsichtiger und erscheinen schwarz. Zur Darstellung dieser Verbindungen wurden die normalen Alkaliiodide in starker, farbloser Jodwasserstoffsäure aufgelöst, worauf man diese

Lösungen unter Kochen mit Krystallen von AsJ_3 sättigte. Wenn die Jodwasserstoffsäure nicht farblos war, so war das beim Cäsiumsalz erhaltene Produkt im allgemeinen unrein, indem es mit CsJ_3 gemengt war.¹

Eine gut krystallisierte Probe des Cäsiumdoppelsalzes wurde durch Darstellung des Salzes bei Gegenwart beträchtlicher Alkoholmengen erhalten. Die Analyse dieser Verbindungen ergab:

Gefunden: Berechnet für $3\text{CsJ} \cdot 2\text{AsJ}_3$:			Gefunden: Berechnet für $3\text{RbJ} \cdot 2\text{AsJ}_3$:		
Cs	24.38	23.58	Rb	16.86	16.55
As	8.92	8.87	As	9.96 10.60	9.68
J	67.23	67.55	J	73.65	73.77

Man machte den Versuch, Kalium-Arsenochlorid durch Mischen von Lösungen von Chlorkalium und arseniger Säure darzustellen, wobei man gesättigte Lösungen dieser Körper in konzentrierter HCl zu diesem Zwecke anwandte. Es bildete sich dabei kein Niederschlag, und beim Einengen der Lösung schied sich Chlorkalium ab. Fügt man wässrige Chlorkaliumlösungen zu Lösungen von Arsentrionyd in konzentrierter HCl , so erhält man Niederschläge, die hauptsächlich aus As_2O_3 bestehen. Analoge Versuche mit Bromkalium und Arsenobromid ergaben ähnliche Resultate, und wenn man in derselben Weise mit KJ - und AsJ_3 -Lösungen in konzentrierter HJ operierte, so erhielt man nichts, als Krystalle von AsJ_3 oder gemischte Ausbeuten von AsJ_3 und KJ . Ähnliche negative Resultate hinsichtlich der Bildung von Doppelhalogeniden von Ammon und Arsen hat WALLACE² erhalten.

Verbindungen von Arsentrionyd mit Alkalihalogeniden, $\text{CsCl} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$ und $\text{RbCl} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$.

Sättigte man eine heifs gesättigte wässrige Lösung von 25 g Chlorcäsium mit $3\text{CsCl} \cdot 2\text{AsCl}_3$, so bildete sich beim Erkalten ein fein verteilter weifser Niederschlag (Analyse 1). Beim Lösen von 6.5 g des Doppelhalogenids in 800 ccm einer kalt gesättigten Lösung von As_2O_3 in HCl vom spez. Gew. 1.1 durch Erhitzen erhielt man einen ähnlichen Niederschlag (Analyse 2). Produkte von intermediärer Zusammensetzung erhielt man durch Umkrystallisieren des Doppelhalogenids aus Wasser (Analyse 3), aus 10%iger HCl (Analyse 4) und aus 15%iger HCl (Analyse 5).

¹ *Amer J. science (Sill.)* [3], 43, 17.

² *Phil. Mag.* [4], 16, 358; [4], 17, 122, 261.

	1				2	3
Cs	41.51	41.85	41.75	41.80	25.56	34.29
As	35.59	34.58	35.37	—	47.64	43.05
Cl	11.46	—	11.31	—	11.64	8.86
O	(11.44)	—	(11.57)	—	(15.16)	(13.80)

	4	5	Berechnet für CsCl.As ₂ O ₃ :
Cs	35.30	33.92	36.29
As	39.14	38.10	40.93
Cl	10.63	11.42	9.68
O	(14.93)	(16.56)	13.10

Die Analysen zeigen eine beträchtliche Abweichung von der nach der Formel verlangten Zusammensetzung, indem die unter den verschiedensten Bedingungen dargestellten Produkte als Verhältnis von Arsentrioxyd zu Chloreäsium 3 : 4 und 3 : 2 anstatt 1 : 1 lieferten. Indes wechselten die Bedingungen so sehr, dafs es gerechtfertigt erscheint, die Existenz einer Verbindung vom Typus 1 : 1 anzunehmen.

Krystallisierte man das Rubidium-Doppelhalogenid aus etwa 15⁰/oiger HCl um, so erhielt man bei langsamem Erkalten eine weifse krystallinische Kruste. Dieselbe lieferte analytische Resultate, welche mit der Formel RbCl.As₂O₃ übereinstimmen.

	Gefunden:	Berechnet für RbCl.As ₂ O ₃ :
Rb	26.90	26.80
As	—	47.03
Cl	11.41	11.13
O	—	15.04

Unter dem Mikroskop erscheinen diese Verbindungen als unregelmäßige Körnchen oder Plättchen von unbestimmter Krystallform.

CsBr.As₂O₃ und RbBr.As₂O₃. — Krystallisiert man die Doppelbromide aus Wasser oder verdünnter HBr um, so liefern sie diese Oxyverbindungen, und diese scheiden sich im allgemeinen in Gestalt einer weifsen Kruste am Boden und an den Wänden des Gefäßes ab. Die Analyse solcher Produkte ergab:

	3 CsBr. 2 AsBr ₃ , aus Wasser umkrystallisiert:	3 CsBr. 2 AsBr ₃ , aus CsBr-Lösung umkrystallisiert:	Berechnet für CsBr. As ₂ O ₃ :
Cs	32.42	—	32.36
As	36.52	—	36.50
Br	19.57	19.59	19.46
O	(11.49)	—	11.68

	3 RbBr. 2 AsBr ₃ , aus verdünnter HBr umkrystallisiert:	3 RbBr. 2 AsBr ₃ , aus Wasser umkrystallisiert:	Berechnet für RbBr. As ₂ O ₃ :
Rb	24.24	16.56	23.52
As	40.06	50.74	41.27
Br	24.53	15.91	22.01
O	(11.17)	(16.79)	13.20

Es muß hervorgehoben werden, daß das durch Umkrystallisieren von $3\text{RbBr} \cdot 2\text{AsBr}_3$ aus Wasser erhaltene Produkt unrein ist, während die auf dieselbe Weise dargestellte Cäsiumverbindung der Formel entspricht. Es ist dies eine Illustration für die größere Neigung der Cäsiumhalogenide zur Bildung von Doppelsalzen, als der Rubidiumhalogenide. Diese beiden Verbindungen sind weiß, doch wird die Rubidiumverbindung beim Trocknen etwas gelb. Unter dem Mikroskop sah man bei der Cäsiumverbindung, bei der die Lösung langsam erkaltet war, sechsseitige Plättchen; ferner beobachtete man hexagonale Krystalle mit kurzsäuligem rhomboedrigen Habitus; sie waren einaxig mit schwacher negativer Doppelbrechung. Die Rubidiumverbindung wurde ebenfalls in hexagonalen Krystallen erhalten, die rhomboedrische Symmetrie und schwache negative Doppelbrechung zeigten.

$\text{CsJ} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$, $\text{RbJ} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$ und $\text{KJ} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$. — Die Bildung dieser Verbindungen wurde beobachtet, wenn verdünnte jodwasserstoffsäure Lösungen der Alkalijodide mit verdünnten sauren Lösungen von AsJ_3 vermischt wurden. Mischte man die Lösungen in der Hitze, so schieden sich diese Doppelsalze beim Erkalten in Form krystallinischer gelber Krusten am Boden und an den Wänden des Gefäßes ab. Diese Krystalle sind im allgemeinen etwas größer, als die der Verbindungen von As_2O_3 mit den Chloriden und Bromiden. Unter dem Mikroskop zeigten sie die Form sechsseitiger Plättchen; dieselben zeigen eine starke negative Doppelbrechung. Die Kaliumverbindung erschien ebenfalls in Form sechsseitiger Plättchen; dieselben blieben beim Drehen zwischen gekreuzten Nikols dunkel. Sie waren zu klein, um eine Axenfigur zu liefern; die größten Plättchen überschritten nicht einen Durchmesser von 0.01 mm; wahrscheinlich sind sie hexagonal. Die Analyse ergab:

	Gefunden:	Berechnet für $\text{CsJ} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$:
Cs	29.31	29.04
As	32.01	32.75
J	28.94	27.73
O	(9.74)	10.48
		Berechnet für $\text{RbJ} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$:
Rb	20.35	20.83
As	36.78	36.54
J	31.94	30.93
O	(10.93)	11.70
		Berechnet für $\text{KJ} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$:
K	10.75	10.74
As	42.85	41.20
J	34.13	34.88
O	(12.27)	13.18

Krystallographie.

Die Krystallform der Cäsium- und Rubidium-Arsenohalogenide ist hexagonal; alle wurden gemessen und als isomorph gefunden. Im allgemeinen war der Habitus holodrisch, obwohl er beim Cäsium-arsenobromid rhomboedrisch war. Alle diese Salze zeigen eine ausgesprochene Spaltbarkeit nach der Basis, und zu dieser parallele Plättchen erwiesen sich bei Untersuchung mit dem Stauroskop als einaxig. Die Doppelchloride und -bromide zeigen eine schwache negative Doppelbrechung, während die Doppeljodide positiv sind. Die beobachteten Formen sind folgende:

<i>c</i>	0001	0P	<i>r</i>	10 $\bar{1}$ 1	R
<i>a</i>	1120	∞P_2	<i>r</i>	01 $\bar{1}$ 1	—R
<i>m</i>	10 $\bar{1}$ 0	∞R	<i>p</i>	20 $\bar{2}$ 1	2R

Die steile Pyramide *p* wurde allein bei den Jodiden gefunden. Die folgende Tabelle giebt die Längen der Vertikalaxen an:

	<i>a</i>	:	<i>c</i>
3CsCl.2AsCl ₃	1		1.209
3RbCl.2AsCl ₃	1		1.210
3CsBr.2AsBr ₃	1		1.219
3RbBr.2AsBr ₃	1		1.220
3CsJ.2AsJ ₃	1		1.244
3RbJ.2AsJ ₃	1		1.243

Eine Vergleichung der obigen Axenverhältnisse zeigt die interessante Thatsache, daß der Ersatz von Cäsium durch Rubidium keinen merklichen Einfluß auf die Axenlängen ausübt, und daß in dieser Reihe die Vertikalaxen wachsen, wie das Atomgewicht des Halogens steigt. Die Krystalle waren genügend beständig, um gute Messungen zu erhalten, obwohl sie gewöhnlich bei langem Luftaussatz ihren Glanz verlieren. In den Messungstabellen sind die als fundamental ausgewählten Winkel durch einen Stern bezeichnet.

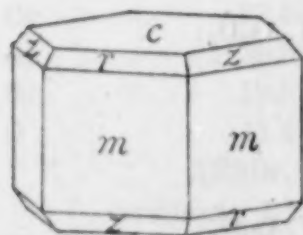


Fig. 1

bildung (Fig. 1).

3CsCl.2AsCl₃. Dieses Salz wurde in Krystallen von etwa 1—2 mm Durchmesser dargestellt; die beobachteten Formen sind *m*, *a*, *r*, *z* und *c*. Man suchte sorgfältig nach Anzeichen für eine rhomboedrische Entwicklung der Flächen *r* und *z*, fand aber keine. Offenbar sind sie stets holodrisch in ihrer Aus-

		Gemessen:	Berechnet:
$m \wedge c$	$10\bar{1}0 \wedge 0001$	90°	90°
$c \wedge r$	$0001 \wedge 10\bar{1}1$	$54^\circ 24'$	—
$r \wedge m$	$10\bar{1}1 \wedge 10\bar{1}0$	$35^\circ 39'$	$35^\circ 36'$
$m \wedge z$	$10\bar{1}0 \wedge 01\bar{1}1$	$66^\circ 3'$	$66^\circ 1'$
$r \wedge z$	$10\bar{1}1 \wedge 01\bar{1}1$	$47^\circ 53'$	$47^\circ 58'$

Eine ziemlich geringe Spaltbarkeit nach dem Prisma ist vorhanden, und dazu parallele Plättchen zeigen parallele Auslöschung.

$3\text{RbCl} \cdot 2\text{AsCl}_3$. Dieses Salz wurde in Krystallen bis zu einem Durchmesser von etwa 5 mm hinauf dargestellt; die beobachteten Formen sind c , m , r und z . Die Flächen r und z waren selten vorhanden, doch, wenn sie auftraten, konnte man nicht sehen, ob sie rhomboedrische Symmetrie zeigten oder nicht. Einander durchwachsende Zwillinge sind häufig, wobei die Zwillingssebene das Rhomboeder $0\bar{1}11$ ist (Fig. 2).

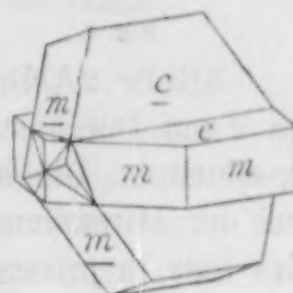


Fig. 2.

		Gemessen:	Berechnet:
$c \wedge c$ (Zwilling)	$0001 \wedge 0001$	$71^\circ 3'$	—
$c \wedge c$	$0001 \wedge 10\bar{1}1$	$54^\circ 21'$	$54^\circ 28\frac{1}{2}'$
$m \wedge r$	$10\bar{1}0 \wedge 10\bar{1}1$	$35^\circ 39'$	$35^\circ 31\frac{1}{2}'$

Bei der Untersuchung dieses Salzes in konvergentem polarisiertem Licht sieht man ein einaxiges Kreuz, dessen Arme nicht schwarz sind, sondern ein tiefes und glänzendes Blau besitzen, während der Charakter negativ ist. Bei Untersuchung in monochromatischem roten Licht sind die Krystalle nahezu isotrop, wobei die Doppelbrechung äußerst schwach und wahrscheinlich negativ ist. In blauem Licht indes sieht man ein deutliches Kreuz, begleitet von axialen Ringen. Dieser Unterschied zwischen Rot und Blau erklärt das gefärbte Kreuz, das man im weissen Licht sieht. Zur Axe c parallele Schnitte zeigen das tiefe eigentümliche Blau, das für einaxige Körper mit den oben erwähnten optischen Eigenschaften charakteristisch ist.

$3\text{CsBr} \cdot 2\text{AsBr}_3$. Dieses Salz wurde in Krystallen bis zu $1\frac{1}{2}$ mm Durchmesser hinauf dargestellt; die beobachteten Formen sind c , m , r und z . Es ist das einzige Salz der Reihe, das einen rhomboedrischen Habitus besitzt, und da der Winkel des Rhomboeders nahezu 90° ist, so sehen die Krystalle wie Würfel aus. Figur 3 zeigt eine ideale Kombination von r mit m , z und c ; diese Form wurde nicht beobachtet, da

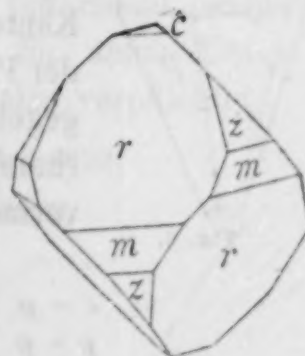


Fig. 3.

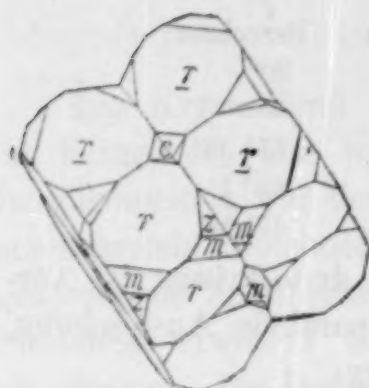


Fig. 4.

die Krystalle ausnahmslos Zwillinge sind. Eine ideale Darstellung des Zwillings ist in Figur 4 gegeben. Die Flächen r waren so gekrümmt und gefurcht, daß daran keine genauen Messungen angestellt werden konnten.

	Gemessen:	Berechnet:
$m \wedge z$ $01\bar{1}0 \wedge 01\bar{1}1$	$35^\circ 23'$	—
$z \wedge z$ $10\bar{1}1 \wedge \bar{1}101$	—	$89^\circ 50'$

$3\text{RbBr} \cdot 2\text{AsBr}_3$. — Dieses Salz wurde in kleinen Krystallen bis zu 2 mm Durchmesser dargestellt; die beobachteten Formen waren c , m und r . Die Krystalle wurden in zweierlei Gestalt dargestellt: bei der Darstellung mit einem Überschuss von RbBr scheidet sich das Salz in prismatischen Krystallen aus, welche in der Form dem Caeciumarsenochlorid gleichen (Fig 1). Bei einem Versuch bei

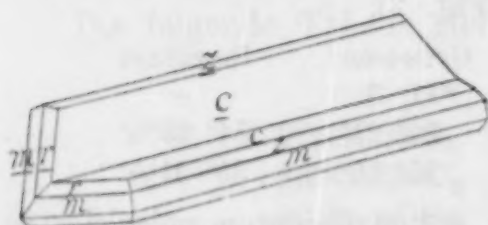


Fig. 5.

Gegenwart von AsBr_3 erhielt man Zwillinge; hier ist die Zwillingsebene die gleiche Rhomboederfläche, wie in Figur 2; jedoch sind einige Flächen parallel der Kante zwischen den beiden Basenebenen verlängert (Fig. 5).

	Gemessen:	Berechnet:
$c \wedge c$ (Zwilling) $0001 \wedge 0001$	$70^\circ 45'$	$70^\circ 44'$
$c \wedge r$ $0001 \wedge 10\bar{1}1$	$54^\circ 40'$	$54^\circ 38'$
$r \wedge m$ $10\bar{1}1 \wedge 10\bar{1}0$	$35^\circ 22'$	—
$r \wedge z$ $10\bar{1}1 \wedge 01\bar{1}1$	$48^\circ 14'$	$48^\circ 7\frac{1}{2}'$
$m \wedge z$ $10\bar{1}0 \wedge 01\bar{1}1$	$65^\circ 34'$	$65^\circ 56'$

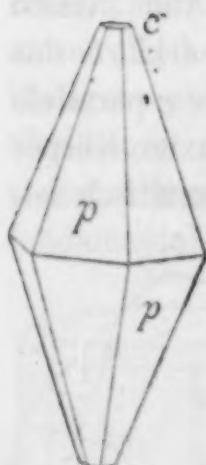


Fig. 6.

$3\text{CsJ} \cdot 2\text{AsJ}_3$. — Dieses Salz wurde in schönen Krystallen bis zu 3 mm Länge dargestellt; die beobachteten Formen sind p und c . Der Habitus ist der einer steilen, doppelt begrenzten hexagonalen Pyramide mit kleinen oder ganz fehlenden Basenebenen. Oft sind die mittleren Kanten abgerundet durch wellenartige Kombinationen der Pyramiden, wodurch Anlaß zu horizontaler Furchung gegeben ist. Kein Anzeichen für ein Prisma oder eine rhomboedrische Ausbildung der Pyramidenflächen war vorhanden (Fig. 6).

	Gemessen:	Berechnet:
$c \wedge p$ $0001 \wedge 20\bar{2}1$	$70^\circ 49'$	—
$p \wedge p$ $20\bar{2}1 \wedge 20\bar{2}1$	$38^\circ 19'$	$38^\circ 22'$
$p \wedge p$ $20\bar{2}1 \wedge 02\bar{2}1$	$56^\circ 24\frac{1}{2}'$	$56^\circ 21' 34''$

Dieses Salz besitzt keine optischen Anomalien; Pleochroismus liefs sich nicht beobachten.

$3\text{RbJ} \cdot 2\text{AsJ}_3$. — Dieses Salz wurde in sehr kleinen Krystallen von nicht über 1 mm Länge dargestellt; die beobachteten Formen waren c , m und p . Der Habitus ist ähnlich Figur 6, doch sind die Mittelkanten gewöhnlich durch die Flächen des Prismas m ersetzt oder durch horizontale Furchung abgerundet.

		Gemessen:	Berechnet:
$p \wedge p$	$2021 \wedge 0221$	$56^\circ 21'$	—
$c \wedge p$	$0001 \wedge 2021$	$70^\circ 47'$	70°
$p \wedge m$	$2021 \wedge 1010$	$19^\circ 12'$	$20^\circ 56'$

Optisch zeigt dieses Salz Anomalien. Basale Spaltplättchen sind zwischen gekreuzten Nicols nicht dunkel, sondern hell, und bleiben es beim Drehen. Im konvergenten Lichte sieht man den Ort einer optischen Axe im Centrum des Feldes, zusammenfallend mit der Vertikalaxe c . Die dieser Axe zunächst liegende Bisektrix ist die der geringsten Elasticität c . Das Salz ist indes nicht eigentlich zweiaxig, da die Ebene der optischen Axen bisweilen parallel, bisweilen senkrecht zur Prismenkante steht. Ausserdem wechselt diese Richtung häufig in demselben Plättchen von Stelle zu Stelle, und bisweilen sieht man keinen Balken, sondern einen schwarzen Fleck, umgeben von Ringen, im Centrum des Feldes. Ein solches Verhalten läfst sich durch die Annahme erklären, dafs sich die Krystalle in einem Zustande innerer Spannung befinden. Dem Prisma parallele Schnitte bleiben bisweilen zwischen gekreuzten Nikols hell, bisweilen werden sie bei wechselnden Winkeln dunkel und zeigen einen geringen Pleochroismus, wobei die Absorption $\epsilon > \omega$ und die Farbe ein tiefes Orangerot ist.

Zum Schlusse möchte der Verfasser Herrn Prof. H. L. WELLS für wertvolle Ratschläge, die vorliegende Untersuchung betreffend, seinen Dank aussprechen, und ebenso Herrn Prof. S. L. PENFIELD, unter dessen Leitung die Krystallographie dieser Salze untersucht wurde. Ferner ist der Verfasser Herrn L. V. PIRSSON für seine Unterstützung bei der optischen Beschreibung dieser Salze verpflichtet.

Sheffield Scientific School, New Haven, Conn., März 1893.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Mai 1893.

Zur Bestimmung der Atomgewichte von Nickel und Kobalt.

Von

CLEMENS WINKLER.

Die Bestimmung der Atomgewichte von Nickel und Kobalt, über welche ich vor kurzem berichtet habe,¹ ist von mir in der Weise ausgeführt worden, daß ich die elektrolytisch auf Platin niedergeschlagenen Metalle in neutrale wasserfreie Chloride überführte und hierauf deren Chlorgehalt ermittelte. Bezüglich des Nickels dürfte dieses Verfahren einwurfsfrei sein, dagegen könnte es, was ich nachträglich noch aussprechen möchte, beim Kobalt insofern Anlaß zu einem Bedenken bezüglich seiner Zuverlässigkeit geben, als Kobaltchlorid bei der Entwässerung stets etwas basisch wird. Diesem Umstande habe ich zwar durch die elektrolytische Rückbestimmung des hierbei in unlöslichen Zustand übergehenden geringfügigen Kobaltanteils Rechnung getragen, immerhin aber könnte es sich fragen, ob die in der wässrigen Lösung enthaltene Hauptmenge des Kobalts auch wirklich, wie angenommen, durchweg als neutrales und nicht doch vielleicht als bis zu gewissem Grade basisch gewordenen Chlorid vorhanden ist, in welchem letzterem Falle das Ergebnis der Atomgewichtsbestimmung natürlich falsch, und zwar zu hoch, hätte ausfallen müssen.

Ich habe diese Frage von Anfang an in Erwägung gezogen, ganz besonders aber dann, als meine Bestimmungen unerwartet hohe Werte für das Atomgewicht des Kobalts ergeben hatten, doch ist es mir nicht gelungen, auch nur eine Andeutung für die Existenz eines löslichen basischen Kobaltchlorids zu erhalten. Denn wenn man eine einigermaßen verdünnte wässrige Auflösung von wiederholt umkrystallisiertem als säurefrei und neutral, keinesfalls aber als basisch zu betrachtendem Kobaltchlorid in der Kälte tropfenweise mit so viel verdünnter Kalilauge versetzt, bis eine schwache Trübung eingetreten ist, und sie sodann zum Kochen erhitzt, so bleibt die Trübung bestehen, während sie doch verschwinden müßte, wenn die Bildung eines löslichen basischen Chlorids möglich wäre.

¹ Diese Zeitschr. 4, 10.

Trotzdem erschien es mir wünschenswert, das Atomgewicht des Kobalts noch auf anderem als dem beschriebenen Wege zu bestimmen, und ich habe deshalb auf das S. 20 der gedachten Abhandlung beschriebene Verfahren der Umsetzung von elektrolytisch gefälltem Kobalt mit neutralem schwefelsauren Silber zurückgegriffen, nur mit der Abänderung, daß ich die Anwendung von Alkali abgebenden Glasgefäßen ausschloß und alle Operationen in einer Platinschale vornahm. Das Kobalt wurde auf die Innenwand dieser zu nur etwa zwei Dritteln mit der ammoniakalischen Lösung gefüllten Schale elektrolytisch niedergeschlagen, sein Gewicht bestimmt und sodann die anderthalbfache Menge der berechneten an absolut reinem, neutralem schwefelsauren Silber dazugebracht. Nach erfolgtem Wasserzusatz begann sofort die Ausscheidung feinkrystallinischen, grauen Silbers. Man ließ die Einwirkung unter häufigem Umrühren mit einem Platinstabe einen Tag lang in der Kälte andauern und setzte sie sodann einen zweiten Tag hindurch unter Erwärmen fort, worauf sie nach den früheren Erfahrungen als beendet angesehen werden durfte. Da das ausgeschiedene Silber nicht an der Platinschale haftete, sondern sich als zarter Niederschlag auf deren Boden abgesetzt hatte, so wurde die darüberstehende Kobaltlösung durch ein Filter abgossen und der Metallschlamm so oft unter Dekantieren mit heißem Wasser behandelt, bis das Filtrat keine Silberreaktion mehr gab. Hierauf ließ man zu größerer Sicherheit noch eine Behandlung mit verdünntem Ammoniak folgen, bei welcher jedoch weder Silber noch Kobalt in Lösung ging. Zuletzt wurde der Silberniederschlag auf das Filter gebracht und nach dem Trocknen und Glühen gewogen.

So lieferten bei zwei Bestimmungen:

1. 0.2549 g Kobalt 0.9187 g Silber, demnach (wenn $\text{Ag} = 107.66$) $\text{Co} = 59.7421$,
2. 0.4069 g Kobalt 1.4691 g Silber, demnach $\text{Co} = 59.6377$.

Um sich von der Reinheit des Silbers zu überzeugen, wurde dieses in Salpetersäure gelöst, sodann durch Salzsäurezusatz als Chlorsilber zur Ausfällung gebracht, dieses erst mit salpetersäurehaltigem, dann mit reinem Wasser ausgewaschen, das Filtrat zur Trockne verdampft und das Abdampfen nach Zugabe von etwas Salzsäure wiederholt. Es verblieb ein geringfügiger Rückstand, dessen grünliche Färbung auf das Vorhandensein von etwas Kobalt hindeutete. Derselbe wurde in wenigen Tropfen Wasser aufgenommen, die Lösung in ein Probierglas filtriert und darin auf 10 ccm verdünnt, worauf man sie mit wenigen Tropfen Ammoniak und Schwefel-

ammonium versetzte. In gleicher Weise fällte man 10 ccm einer Kobaltilösung, die 1.0 mg Kobalt enthielten, und verglich hierauf das Volumen der entstandenen Niederschläge. Es ergab sich, daß im Silber von Probe 1 höchstens 0.5 mg, von Probe 2 nicht mehr als 0.2 mg Kobalt enthalten gewesen sein konnten. Betrachtet man diese kleinen Kobaltmengen als eine Art Durchläufer und bringt sie ebensowohl vom angewendeten Kobalt, wie vom erhaltenen Silber in Abzug, so erniedrigen sich die oben berechneten Atomgewichtszahlen auf $\text{Co} = 59.6356$ und $\text{Co} = 59.6164$. Diese Werte stimmen mit den nach der früher angewendeten Methode erhaltenen so nahe überein, daß die Befürchtung, deren Zuverlässigkeit könnte durch die Bildung basischen Kobaltchlorids Beeinträchtigung erfahren haben, ausgeschlossen erscheint.

*Freiberg (Sachsen), Laboratorium der Königl. Bergakademie,
den 22. Juni 1893.*

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Juni 1893.

Zur Geschichte der komplexen Säuren.

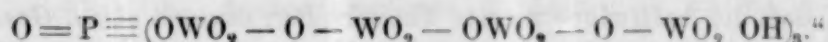
Von

F. KEHRMANN.

Um weiteren, ebenso zeitraubenden, wie unfruchtbaren und daher überflüssigen Erörterungen und Herrn FRIEDHELMS irrtümlichen Angriffen¹ zu entgehen, mag der Passus aus Herrn SPRENGERS² Arbeit hier Platz finden, aus dem hervorgehen soll, daß dieser Forscher die von mir veröffentlichte Theorie über die Struktur komplexer Säuren³ bereits früher ausgesprochen habe.

SPRENGER sagt l. c. Seite 431 unten:

„Die Säure $P_2O_5 \cdot 24WO_3 + 61H_2O$ kann man sich ungefähr konstituiert denken, wie folgende Formel andeutet:



Ich meine, es unterliegt keinem Zweifel, daß SPRENGER, dessen Arbeit zu den besten zu zählen ist, welche über die Duodeciphosphorwolframsäure handeln, nicht daran gedacht hat, eine Theorie über die Konstitution komplexer Verbindungen aufzustellen, geschweige denn zu begründen.

Er hat einzig und allein für die von ihm untersuchte Säure eine bestimmte Formel als denkbar und möglich hingestellt, bei deren Konzeption ihm, das mag zugegeben werden, ähnliche Vorstellungen vorgeschwebt haben mögen, wie ich sie nachher in bestimmter und allgemeiner Form ausgesprochen habe.⁴

¹ Diese Zeitschr. 3, 250; 4, 280. — ² Journ. pr. Chem. 2, 22, 418.

³ Ber. deutsch. chem. Ges. 20, 1811.

⁴ Es ist nicht zu leugnen, daß die von Herrn SPRENGER für seine Säure aufgestellte Formel mir den Anstoß zur Aufstellung meiner Theorie hätte geben können, wenn ich diese Arbeit damals überhaupt gekannt hätte. Meine Nichtbekanntschaft mit derselben ist natürlich der Grund, daß ich vor 6 Jahren SPRENGER nicht zitiert habe, was mir jetzt von Herrn FRIEDHEIM so arg verübelt wird. Meine Theorie über komplexe Säuren habe ich veröffentlicht als Student der Baseler Universität, dem man es, glaube ich, nicht so sehr übel nehmen darf, wenn er die publizistischen Gewohnheiten nicht so gut kennt, wie ein älterer Chemiker.

Es zeigt sich zweitens, daß SPRENGER für die Phosphormolybdänsäure DEBRAYS überhaupt gar keine Formel vorgeschlagen hat, so daß ich in der That nicht verstehe, warum Herr FRIEDHEIM mit meinem ganz unanfechtbaren Hinweis, daß ich etwa 5 Jahre vor ihm die kürzlich von ihm befürwortete Formel für die genannte Verbindung vorgeschlagen habe, nicht zufrieden ist.¹

Ich bin, wenn auch mit innerem Widerstreben, bereits heute nochmals auf Herrn FRIEDHEIMS auffällige² Bemerkungen zurückgekommen, weil ich infolge sonstiger Inanspruchnahme voraussichtlich nicht sehr bald in die Lage komme, Versuche über komplexe Verbindungen zu veröffentlichen.

Aachen, im Juli 1893. *Anorg. Laborator. der techn. Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Juli 1893.

¹ Was übrigens, nebenbei gesagt, die von mir bisher absichtlich nicht berührte Prioritätsfrage betrifft, so habe ich die von Herrn FRIEDHEIM ins Feld geführten Vorgänger in der Aufstellung der von mir vorgeschlagenen Formel der DEBRAYSchen Phosphormolybdänsäure, auf die es mir in erster Linie ankam, bisher nirgends entdecken können. Die nochmals wiederholte, überraschende Insinuation, daß die Aufstellung meiner Theorie (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **20**, 1811) und der spätere einfache Hinweis auf dieselbe (*diese Zeitschr.* **3**, 76) gleichbedeutend sei mit der mir früher in den Mund gelegten wiederholten Betonung, „ich sei der erste gewesen, der derartige (sic) Formeln vorgeschlagen habe“, muß ich auf das allerentschiedenste zurückweisen. Ich kann die Berechtigung einer Polemik nicht anerkennen, welche sich nicht an die wirklichen Äußerungen des Gegners hält. Im übrigen ist durch Vorstehendes die Angelegenheit für mich erledigt.

Herr C. FRIEDHEIM, welcher obigen Druckbogen behufs Zusammenstellung des Registers für den vierten Band zugesendet erhielt, teilt soeben mit, daß auch er auf eine weitere Erörterung der Angelegenheit verzichtet. Er ersucht die Redaktion, dieses mitzuteilen, und überläßt die Beurteilung der Sachlage auf Grund der gemachten Publikationen den Fachgenossen. Für den beiderseitigen, endgültigen Abschluß obiger Diskussion ist die Redaktion Herrn C. FRIEDHEIM, wie Herrn F. KEHRMANN zu Dank verpflichtet, da die Zeitschrift nur an Abhandlungen sachlichen Inhaltes Interesse hat.

Die Redaktion.

Referate.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Über die Anwendung des Prinzips der Konstanz der Elektrizitäten (Drucke, Spannungen) als Zeichen der Individualität der chemischen Verbindungen, von W. KURILOW. (*Prot. d. russ. phys.-chem. Ges.* 25, 106—107.)

Verfasser sättigte Ammoniumnitrat (100 Teile), so daß 69 Teile NH_3 absorbiert wurden, und beobachtete die bei dem Verlust des Ammoniaks ausgeübten Drucke. Aus seinen diesbezüglichen Versuchen zieht er die folgenden Schlüsse: 1. Die bei der Absorption des Ammoniaks durch Ammoniumnitrat entstehende DOWERSsche Flüssigkeit stellt eine Lösung vor und nicht eine Verbindung nach festen Verhältnissen. 2. Die Konstanz des Druckes des entweichenden Ammoniaks entspricht einem solchen Zustande des Systems, bei welchem dasselbe eine Flüssigkeit und einen festen Körper vorstellt. 3. Die dem Molekularzustande $2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ entsprechende Ammoniakmenge entspricht annähernd der Zusammensetzung der gesättigten Lösung des NH_4NO_3 in Ammoniak bei 0° und 4. Die Löslichkeit des Ammoniumnitrats in Ammoniak wächst mit steigender Temperatur.

Brauner.

Zur Stöchiometrie der Lösungen, von G. JÄGER. (*Monatsh. f. Chem.* 13, 483—497.)

Gestützt auf den Kreisprozeß von VAN'T-HOFF, gelangt Verfasser für die Konstanten einer Lösung zu folgenden Gleichungen: $k = \frac{Mr}{4T}$ und $k = k_0 \frac{1 - \epsilon t}{1 + \gamma t}$ r bedeutet die Verdampfungswärme des Lösungsmittels, ϵ ist der Temperaturkoeffizient der Kapillaritätskonstanten, γ der Ausdehnungskoeffizient der Gase, M das Molekulargewicht des Dampfes. So berechnet sich aus der Dampfspannung einer Flüssigkeit bei verschiedenen Temperaturen nach der Gleichung:

$p = C e - k_0 \frac{1 - \epsilon t}{1 + \gamma t}$ p der Dampfdruck, C und k_0 Konstanten. Weiter stellt

Verfasser zwischen der spezifischen Wärme einer Lösung γ und der Konzentration, ausgedrückt durch die Anzahl n der Grammmoleküle in der Volumeinheit,

die Beziehung auf: $\gamma = \frac{n}{n'} \gamma' + \frac{n' - n}{n} (c - A p_0 V \alpha)$. γ' bedeutet die spezifische

Wärme für n' Grammmoleküle, p_0 osmotischen Druck bei 0° , α Spannungskoeffizient der Gase, C spezifische Wärme des Lösungsmittels.

Hofmann.

Über Hydrolyse in wässrigen Salzlösungen, von JOHN SHIELDS. (*Phil. Mag.* [5] 35, 365—388.)

Eine eingehende Untersuchung führte SHIELDS zu folgenden Resultaten: 1. Die Schnelligkeit, mit welcher Salzlösungen Äthylacetat verseifen, läßt sich zur Bestimmung des Grades verwenden, bis zu welchem die Hydrolyse in wässrigen Lösungen von Salzen starker Basen mit schwachen Säuren stattgefunden hat. — 2. Der Grad der Hydrolyse wurde in Lösungen folgender Salze ge-

messen; dabei ist in $\frac{1}{10}$ Molekular-Normal-Lösungen zwischen 24 und 25° C. die durch das Wasser zersetzte Salzmenge

Cyankalium	1,12 %	Borax (annähernd)	0,5 %
Natriumkarbonat	3,17 %	Natriumacetat	0,008 %
Kaliumphenat	3,05 %		

— 3. Sind die Salze nicht hochgradig hydrolysiert, so ist die Menge an freiem Alkali in den Lösungen nahezu der Quadratwurzel aus der Konzentration proportional. — 4. Trinatriumphosphat kann kaum in $\frac{1}{50}$ Molekular-Normal-Lösung existieren, da es fast vollständig im Sinne der Gleichung $\text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{HOH} = \text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{NaOH}$ hydrolysiert wird. — 5. Die Gegenwart geringer Mengen Aethylacetat in der Lösung stört nicht wesentlich den Gleichgewichtszustand $\text{KCN} + \text{HOH} \rightleftharpoons \text{KOH} + \text{HCN}$. Moraht.

Einiges über labile Gleichgewichtszustände von Salzlösungen, von AD. BLÜMCKE. (*Zeitschr. physik. Chem.* 11, 645—656.) Hofmann.

Untersuchungen über Salzlösungen von C. CHARPY. (*Ann. Chim. Phys.* [6] 29, [1893], 5—68.)

Über die Elastizität und die Ausdehnbarkeit von Flüssigkeiten bis zu sehr hohen Drucken, von C. H. AMAGAT. (*Ann. Chim. Phys.* [6] 29 [1893], 68—136.) Rich. Jos. Meyer.

Studien über chemische Gleichgewichte, von ST. BUGARSZKY. (*Zeitschr. physik. Chem.* 11, 668—675.)

Die Bestimmungen beziehen sich auf die in folgenden Gleichungen ausgedrückte inverse Reaktion: $2\text{KBr} + \text{HgO} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{KOH} + \text{HgBr}_2$ und $\text{HgBr}_2 + 2\text{KOH} = 2\text{KBr} + \text{HgO} + \text{H}_2\text{O}$. Hofmann.

Zersetzung der Oxalsäure durch Eisenoxydsalze unter dem Einfluß der Wärme, von G. LEMOINE. (*Compt. rend.* 116, 981—983.)

Die Abhandlung beschäftigt sich mit der Reaktionsgeschwindigkeit der Zersetzung der Oxalsäure durch Eisenchlorid nach der Gleichung: $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 2\text{FeCl}_3 + 2\text{HCl} + 2\text{CO}_2$. Rich. Jos. Meyer.

Über eine Modifikation des RAOULTschen Gesetzes vom Dampfdruck der Lösungen, von G. GUGLIELMO. (*Atti della Reale Accademia dei Lincei*, 1893, 2, 290.)

Über die Atomrefraktion des Bors, von A. GHIRA. (*Atti della Reale Accademia dei Lincei*, 1893, 2, 312.) Sertorius.

Bemerkungen über einige neue Bestimmungen von Molekular-Refraktion und Dispersion, von J. H. GLADSTONE. (*Phil. Mag.* [5] 35, 204—210.)

Die Gesetze der Molekularkraft, von WILLIAM SUTHERLAND. (*Phil. Mag.* [5] 35, 211—295.)

Beobachtungen über den Ursprung der Farbe und über Fluoreszenz, von W. N. HARTLEY. (*Journ. chem. soc.* 63, 243—256.)

Elektrotechnische Wirkungen infolge von Magnetisierung, von GEORGE OWEN SQUIER. (*Phil. Mag.* [5] 35, 473—489.) Moraht.

Elektrochemische Untersuchungen, von F. EXNER. (*Monatsh. f. Chem.* 13, 851—871.) Hofmann.

Bemerkung über eine Notiz von H. CORNELIUS, von J. J. VAN LAAR. (*Zeitschr. physik. Chem.* 11, 665—667.)

Verfasser erklärt die Behauptung, daß die Einatomigkeit des Quecksilber-

dampfes durch die Beziehung $\frac{C_p}{C_v} = \frac{5}{3}$ (C_p spez. Wärme bei konstantem Druck und C_v bei konstantem Volum) nicht bewiesen sei, für unrichtig. *Hofmann.*

Die Bestimmung des kritischen Volums, von J. J. VAN LAAR. (*Zeitschr. physik. Chem.* 11, 661—664.)

Über die Binnendrucke in Lösungen, von G. TAMMANN. (*Zeitschr. physik. Chem.* 11, 676—692.) *Hofmann.*

Bemerkung über die Verdampfungswärme flüssiger Salzsäure, von K. TSURUTA. (*Phil. Mag.* [5] 35, 435—438.)

Die Verdampfungswärme flüssiger Salzsäure wächst von 4° bis etwa 14°, erreicht hier ihren Maximalwert, sinkt dann in regulärer Weise und nimmt von etwa 45° aufwärts schnell ab, bis das Gas seinen kritischen Punkt (51°,25) erreicht, bei dem die Verdampfungswärme verschwindet. *Moraht.*

Die gegenseitigen Beziehungen der physikalischen und chemischen Eigenschaften der chemischen Elemente und Verbindungen, von H. FRITZ. (*Monatsh. f. Chem.* 13, 743—833.) *Hofmann.*

Anorganische Chemie.

Über den Vortrag der anorganischen Chemie nach dem natürlichen System der Elemente, von LOTHAR MEYER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 1230—1250.)

Der interessante Vortrag schildert die Disposition, wie sie LOTHAR MEYER für Vorlesungen über unorganische Chemie zweckmässig erscheint. Der Gegenstand kann naturgemäss in ein Referat nicht zusammengedrängt werden. *Krüfs.*

Wasser als Katalyt, von R. E. HUGHES. (*Phil. Mag.* [5] 35, 531—534.)

Die gänzliche Abwesenheit von Wasser verhindert das Eintreten vieler Reaktionen: KJ , $AgNO_3$ und $PtCl_4$ werden durch Licht nicht reduziert. Trockenes $AgNO_3$ und HCl wirken nur wenig aufeinander ein (1.0—1.7% der Theorie); ähnlich verhalten sich trockenes MnO_2 und HCl . Eine Lösung von $AgNO_3$ in trockenem Äther oder Benzin wird kaum durch HCl gefällt, auch eine alkoholische Lösung nur teilweise. Eine alkoholische Sublimatlösung giebt mit trockenem H_2S nur ein Quecksilberdoppel-Chlorid und -Sulfid. Auch trockenes HCl -Gas und NH_3 scheinen sich nicht zu verbinden. *Moraht.*

Über die Volumenzusammensetzung des Wassers, von A. SCOTT. (*Chem. News* 67 [1893], 243—244.)

Verfasser findet bei Fortsetzung einiger schon 1887 veröffentlichter Versuche bei der Synthese von Wasser, dass auf ein Volumen Sauerstoff 2.00235 ± 0.00007 Volumen Wasserstoff kommen (Mittel aus 36 Versuchen). Der zu der Synthese verwendete Wasserstoff wurde gewonnen: 1. durch Elektrolyse von verdünnter Schwefelsäure, 2. durch Elektrolyse von verdünnter Salzsäure, 3. durch Einwirkung von Wasserstoff auf Natrium, 4. aus Palladiumwasserstoff, — und der Sauerstoff: 1. aus reinem Kaliumchlorat, 2. aus Quecksilberoxyd, 3. aus Silberoxyd. — Der reinste Wasserstoff wurde aus Palladiumwasserstoff, der reinste Sauerstoff aus Silberoxyd erhalten. Aus diesen Versuchen folgt für Sauerstoff ein Atomgewicht von 15.862. *Rosenheim.*

Über die Verschiebung der Temperatur des Dichtigkeitsmaximums des Wassers durch Druck, von E. H. AMAGAT. (*Compt. rend.* 116, 946—952.) *Rich. Jos. Meyer.*

Bemerkung über den Einfluss des Ersatzes von Sauerstoff durch Schwefel auf die Siede- und Schmelzpunkte der Verbindungen, von Fräulein A. G. EARP. (*Phil. Mag.* [5] **35**, 458—462.)

Es gilt die allgemeine Regel: Der Ersatz von Sauerstoff durch Schwefel in einer Verbindung erhöht stets den Siedepunkt außer in den Fällen, in denen der Sauerstoff der Hydroxylgruppe durch Schwefel ersetzt ist, wobei die entgegengesetzte Wirkung eintritt. In Bezug auf die Schmelzpunkte gilt die gleiche Regel, wenn auch nicht ausnahmslos.

Moraht.

Über das flüssige Chlor, von J. FRIBOURG. (*Bull. soc. chim.* [3] **9**, 351—353.)

Beschreibung der Darstellungsweise und der Eigenschaften des flüssigen Chlors.

Rosenheim.

Über Dichte und Molekularvolumen des Chlors und der Chlorwasserstoffsäure, von A. LEDUC. (*Compt. rend.* **116**, 968—970.)

Die Dichte des Chlors wurde zu 2.4865, die des Chlorwasserstoffs zu 1.2696 gefunden, während die bisherigen Angaben beziehungsweise zwischen 2.44 bis 2.45 und 1.278 bis 1.247 schwanken. Die Molekularvolumina, auf Sauerstoff bezogen, sind demnach für das Chlor = 0.9854, für die Chlorwasserstoffsäure = 0.9923 zu setzen. Die vom Verfasser bisher ausgeführten Dichtigkeitsbestimmungen bestätigen das Gesetz, daß von mehreren Gasen dasjenige das kleinste Volumen hat, welches seinem kritischen Punkt am nächsten steht.

Rich. Jos. Meyer.

Über die zwei Modifikationen des Chlorjods, von S. TANATOR. (*Protokoll der russ. phys.-chem. Ges.* **25**, 8 und dasselbe Journal **25**, 97—101.)

STORTENBERGS β -Modifikation des JCl (Schmp. 13.9°) bildet sich nur bei völliger Abwesenheit des JCl₃. Die β -Modifikation, welche sonst leicht in die beständigere α -Modifikation übergeht (Schmp. 27.2°), läßt sich in einem zugeschmolzenen Gefäße beliebig lange aufbewahren und geht nur beim Abkühlen auf -20° in die α -Modifikation über. Das α -JCl krystallisiert in Prismen, das β -JCl in Tafeln. Die Umwandlungswärme der β - in die α -Modifikation beträgt 0.273 Cal. für das Molekül. Dem Übergange des flüssigen α -JCl in festes entspricht + 2.319 Cal., und der analoge Wert für das β -JCl ist nahezu gleich, nämlich 2.32 Cal. Es existiert demnach nur ein flüssiges JCl, mit dem spez. Gew. 3.2856 (bei 16°) und 3.2402 (bei 34°).

Brauner.

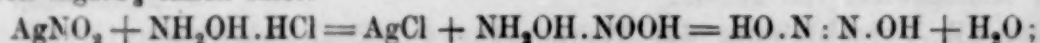
Azoimid aus Hydrazinhydrat und salpetriger Säure, von TH. CURTIUS. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 1263.)

Eine verdünnte Lösung von Stickstoffwasserstoffsäure läßt sich zu Vorlesungszwecken leicht darstellen, wenn man die Reaktionsprodukte von Arsenik und Salpetersäure so lange in verdünnte wässrige Hydrazinhydratlösung einleitet, bis anhaltende Gasentwicklung beginnt; noch empfehlenswerter ist es, nach Kondensation der roten Dämpfe auf Eisstückchen die blaue Flüssigkeit in die verdünnte Hydrazinhydratlösung einzutragen.

Moraht.

Zur Kenntnis der untersalpetrigen Säure, von C. PAAL. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 1026—1028.)

Bei Einwirkung von Silbernitrit auf salzsaures Hydroxylamin bei 0° entsteht zunächst salpetrigsaures Hydroxylamin, später untersalpetrige Säure, die sich durch AgNO₃ fällen läßt:



doch ist die Ausbeute sehr gering. Dieselbe wird gesteigert bei Anwendung überschüssigen ($\frac{1}{3}$ mehr als berechnet) Silbernitrits: Die Flüssigkeit wird vom

Niederschlag abgegossen, stehen gelassen, bis eine Probe beim Neutralisieren mit NH_3 einen gelben Niederschlag giebt, und mit AgNO_3 und verdünntem NH_3 versetzt, so lange ein Niederschlag entsteht; der Niederschlag wird mit heissem Wasser ausgewaschen, in HNO_3 kalt gelöst, filtriert und mit NH_3 neutralisiert. Der so erhaltene reine gelbe Niederschlag ist ein unlösliches Doppelsalz von Silbernitrit und Hyponitrit $\text{Ag}_2\text{N}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{AgNO}_2$, welches sich von dem ZORNSchen untersalpetrigsauren Silber nur durch grösste Empfindlichkeit gegen Wärme und Licht unterscheidet. *Moraht.*

Isolierung zweier vorhergesagter Hydrate der Salpetersäure, von SPENCER UMFREVILLE PICKERING. (*Journ. chem. soc.* 63, 436—443.)

Gefrierpunktsbestimmungen wässriger Salpetersäurelösungen machten die Existenz von $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ wahrscheinlich; ersteres wurde in Krystallen erhalten. *Moraht.*

Darstellung von Phosphorsäureanhydrid frei von niederen Oxyden des Phosphors, von W. A. SHENSTONE und C. R. BECK. (*Journ. chem. soc.* 63, 475—478.)

Der Zweck wird durch langsames Überleiten von Phosphorsäureanhydrid-Dämpfen mit überschüssigem Sauerstoff über Platinschwamm erreicht. *Moraht.*

Beziehung zwischen dem Atomgewicht der in Betracht kommenden Metalle und der Grösse der Krystallwinkel isomorpher Reihen; Studium der Kalium-, Rubidium- und Cäsiumsalze der monoklinen Reihe von Doppelsulfaten $\text{R}_2\text{M}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, von ALFRED E. TUTTON. (*Journ. chem. soc.* 63, 337—423.)

Als Hauptresultat der ausgedehnten Untersuchung ergibt sich, dafs die Krystallform obiger Doppelsulfate bei gleichem Alkalimetall im wesentlichen unabhängig von der Natur des zweiwertigen Metalles (Mg, Zn, Cd, Fe, Ni, Co, Cu, Mn) ist; ein Wechsel des Alkalimetalles bewirkt jedoch eine Veränderung der Winkel und des Habitus der Krystalle. Dieselbe steigt mit dem wachsenden Atomgewicht, besonders in Bezug auf die Axenwinkel. *Moraht.*

Über die Reindarstellung von Rubidiumsalsen, von W. MUTHMANN. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 1019—1020.)

Da geringe Beimengungen von K und Cs in Rubidiumsalsen spektroskopisch sehr schwer nachweisbar sind, empfiehlt es sich, 30 g des käuflichen Rubidiumchlorids in 250 ccm ganz konzentrierter Salzsäure zu lösen und mit $2\frac{1}{2}$ g SbCl_3 in konzentrierter HCl zu versetzen. Der dadurch entstandene Niederschlag (1.4 g) enthält neben RbSbCl_4 alles Cs als CsSbCl_4 . Aus dem Filtrat wird nach dem Eindampfen das Sb durch H_2S entfernt, das Salzgemisch mit konzentrierter HCl aufgenommen und mit überschüssigem Zinnchlorid versetzt. Während alles K als K_2SnCl_6 in Lösung bleibt, fällt das Rb fast quantitativ als Rb_2SnCl_6 aus, läfst sich mit konzentrierter HCl durch Dekantation auswaschen und absaugen. Nach dem Lösen in Wasser und Entfernen des Zinns durch H_2S hinterbleibt reines Chlorrybidium. *Moraht.*

Bemerkung über die Wechselwirkung zwischen Alkalihalogeniden und Blei- und Wismuthalogeniden, von ELEANOR FIELD. (*Journ. chem. soc.* 63, 540—547.)

Beim Lösen von 30 g KJ (NH_4J) und 1 g PbJ_2 (oder PbBr_2 , PbCl_2 , PbFl_2) in 75 ccm H_2O entsteht stets ein Doppeljodid von der Formel $3\text{PbJ}_2 \cdot 4\text{KJ} (\text{NH}_4\text{J})$. Ist das Verhältnis 6 g $\text{KCl} (\text{NH}_4\text{Cl})$: 1 g PbJ_2 : 50 ccm H_2O , so erhält man die

Verbindung PbJCl . Beim Lösen von 1 g $\text{KJ}(\text{NH}_4\text{J})$ und 5 g $\text{PbCl}_2(\text{PbBr}_2)$ in 250 ccm H_2O entstehen je nach der Menge des angewandten und durch Umsetzung entstandenen Bleihalogenids wechselnde Verbindungen von der Zusammensetzung $\text{PbJ}_2 \cdot 3\text{PbCl}_2$, $\text{PbJ}_2 \cdot 2\text{PbBr}_2$ u. a. Beim Lösen von BiCl_3 in KBr entsteht das Salz $\text{BiBrCl}_4\text{K}_2$, beim Lösen von BiBr_3 in KCl die Verbindung $\text{BiClBr}_4\text{K}_2$. — BiCl_3 und NH_4Br , sowie BiBr_3 und NH_4Cl geben das gleiche Salz $\text{BiBr}_3\text{Cl}_3(\text{NH}_4)_3$. Übrigens stimmen alle analytischen Daten recht mangelhaft mit den berechneten Werten überein.

Moraht.

Saures Calciumsulfat, von H. ENDEMANN. (*Journ. Anal. and Appl. Chem.* 7, 181—184.)

Verfasser kommt zu dem Schlusse, dafs obiges Salz in verdünnten Lösungen existenzfähig ist.

Moraht.

Über die Fluoride der Erden, von C. POULENC. (*Compt. rend.* 116, 987—989.)

Die Darstellung der wasserfreien, krystallisierten Fluoride der Erden: CaF_2 , SrF_2 und BaF_2 gelang 1. durch Einwirkung eines Gemisches von saurem Fluorkalium und Chlorkalium auf die amorphen Fluoride, 2. durch Einwirkung von saurem Fluorkalium auf die Chloride der Erden.

Rich. Jos. Meyer.

Über einige dreifache Legierungen. Teil VII: Legierungen, die Zink zusammen mit Blei (oder Wismut) und Cadmium (oder Antimon) enthalten, von C. R. ALDER WRIGHT. (*Proc. Roy. Soc.* 52, 530—543.)

Verfasser schließt aus zahlreichen Versuchen, in denen je drei obiger Metalle in wechselnden Mengen zusammengeschmolzen wurden, auf die Existenz einer Reihe von konstanten Verbindungen, bestehend aus je zwei der oben genannten Metalle.

Moraht.

Bestimmung der spezifischen Wärme des Bors, von H. MOISSAN und H. GAUTIER. (*Compt. rend.* 116, 924—928.)

Die spezifische Wärme von reinem, amorphem Bor wurde zwischen 0° und 100° zu 0.3066 gefunden; die Atomwärme ist demnach 3.3. Dieselbe wächst auch nach GAUTIER und MOISSAN mit steigender Temperatur und würde nach diesen Autoren bei etwa 400° normal = 6.4 sein. Versuche in dieser Richtung wurden nicht unternommen.

Rich. Jos. Meyer.

Bemerkungen über die spezifische Wärme des Kohlenstoffs, von DAUBRÉE. (*Compt. rend.* 116, 1051—1052.)

DAUBRÉE berichtet über Versuche von EUCHÈNE und BIJU-DUVAL, welche gezeigt haben, dafs die spezifische Wärme des Graphit von 250° bis 1000° absolut proportional mit der Temperatur wächst und dafs le coefficient d'accroissement bedeutend gröfser ist, als aus den Untersuchungen von WEBER hervorgeht. Die spezifische Atomwärme wird durch die Formeln

$$c = 3.54 + 0.00246 t \text{ (von } 250^\circ\text{—}1000^\circ\text{) und } c = 1.92 + 0.0077 t \text{ (von } 0^\circ\text{—}250^\circ\text{)}$$

ausgedrückt.

Rich. Jos. Meyer.

Bildung des Diamanten durch Krystallisation von Kohlenstoffsilber, von K. CHRUSTSCHOFF. (*Protokoll der russ. phys.-chem. Ges.* 25, 105.)

Verfasser stellte durch Erhitzen von kuminsauere Silberoxyd das Kohlenstoffsilber Ag_2C dar und bemerkt, dafs das Silber bei seiner Siedetemperatur 6% Kohlenstoff auflöst. Dasselbe wurde dann oberflächlich abgekühlt und es krystallisierte nach dem vollständigen langsamen Abkühlen unter starkem Druck der Kohlenstoff teilweise als Diamant aus.

Brauner.

Über einige Kohlenstoff- und Siliciummetalle, sowie eine neue, allgemein anwendbare Methode zur Kohlenstoffbestimmung in Metallen, von PAUL RUCKTÄSCHEL. (Inaugural-Dissertation, Dresden 1893.)

Die Methode besteht darin, daß das abgewogene Metall mit $1\frac{1}{2}$ facher Menge Königswasser, die aus der Reaktionsgleichung bei Reduktion der Salpetersäure nur zu N_2O_5 berechnet ist (z. B. $Pt + 6HCl + 2HNO_3 = H_2PtCl_6 + 3H_2O + N_2O_5$), im zugeschmolzenen Rohr $\frac{1}{2}$ Stunde lang auf 130° erhitzt wird; der Kohlenstoff bleibt teilweise ungelöst und ist zum Teil im gebildeten Gasquantum vorhanden, in dem er sich bestimmen läßt. Die kohlenstoffreichsten Legierungen wurden in Kohlentiegeln bei der Temperatur des elektrischen Flammenbogens in sauerstofffreier Atmosphäre dargestellt. Die Hauptresultate sind: 1. Die untersuchten Metalle gruppieren sich nach ihren nunmehr höchst bekannten Kohlenstoffgehalten wie folgt: Ag 0.04% (?), Cu 0.03% (?), Au 0.3%, Pt 1.20%, Cr 2.23%, W 3.30%, Mn 4.47%, Fe 5.8%, Ni 6.25%, Co 8.45%. 2. Keine Neigung zur Kohlenstoffaufnahme zeigen Mg, Al, Zn, Cd, Sn, Pb, Sb, Bi. 3. Die in den Lehrbüchern angegebenen Kohlenstoffverbindungen existieren nicht. 4. Es existieren Siliciumlegierungen von Co und Ni, und zwar wurden solche dargestellt mit Siliciumgehalten bis je 20%. 5. Sind in einem Metalle Si und C gleichzeitig gelöst, so ist um so weniger C vorhanden, je mehr Si anwesend ist. Über eine Reihe interessanter Einzelheiten vergl. das Original.

Moraht.

Über das Verhalten von Kohle gegen die Halogene, Stickstoff, Schwefel und Sauerstoff, von W. G. MIXTER. (*Amer. J. science (Sill.)* [3] 45, 363—379.)

Moraht.

Über die Verflüchtigung von Kieselsäure und von Zirkon und über die Reduktion dieser Verbindungen durch Kohlenstoff, von H. MOISSAN. (*Compt. rend.* 116, 1222—1224.)

Zirkon, sowohl wie Bergkrystalle wurden im elektrischen Ofen durch einen Strom von 360 Amp. und 70 Volt innerhalb 7 bis 8 Minuten zum Schmelzen und Sieden gebracht. Es entwichen reichliche Mengen von Dämpfen, die beim Kondensieren wiederum Zirkon, bzw. Kieselsäure absetzten. Wurde Zirkon mit einem Überschuss von Kohle geschmolzen, so wurde eine metallische, krystallinische Kohlenstoffverbindung mit einem Gehalt von 4—5% C. erhalten, die beim weiteren Schmelzen mit Zirkon reines Zirkonium ergab. Bergkrystall ergab mit überschüssiger Kohle geschmolzen sofort reines Silicium.

Rosenheim.

Beobachtungen über die Verflüchtigung von Kieselsäure anlässlich der MOISSANSchen Mitteilung, von P. SCHÜTZENBERGER. (*Compt. rend.* 116, 1230.)

Kurze Bemerkung über einige früher gemachte Beobachtungen des Verfassers und COLSONs über die Gewichtsabnahme der Kieselsäure beim Erhitzen in Gegenwart von Kohle im Windofen und über das Entstehen einer Siliciumplatinlegierung unter denselben Verhältnissen. Diese Erscheinungen finden nun durch die Versuche MOISSANS ihre volle Erklärung. Vergl. auch C. CRAMER „Über die Flüchtigkeit der Kieselsäure“, *diese Zeitschr.* 2. 268, Ref.

Rosenheim.

Über das spezifische Gewicht des Titans, von K. B. HOFMANN. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 1025—1026.)

Verfasser fand bei zwei Bestimmungen die Werte 3.4973 und 3.5888, im Mittel 3.5430, hält aber den höheren Wert für den richtigen.

Moraht.

Ein kleines Laboratoriums-Luftthermometer, von LOTHAR MEYER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 1047—1051.)

Einige Schmelzpunktsbestimmungen, von EMIL HAASE. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 1052—1054.)

Die Bestimmungen wurden mit einem neuen Luftthermometer von LOTHAR MEYER ausgeführt. Von anorganischen Verbindungen wurden untersucht: TiCl_4 (-25.0) und AsCl_3 (-16.0); unter -75° liegt wahrscheinlich der Schmelzpunkt von COCl_2 , SiCl_4 und S_2Cl_2 . Moraht.

Über die Darstellung von Zirkonium und Thorium, von L. TROOST. (*Compt. rend.* **116**, 1227—1230.)

Verfasser setzt in einer Kohlenkapelle eine Mischung von Zirkonerde und Zuckerkohle in einer Kohlensäureatmosphäre einem elektrischen Strom von 30—35 Amp. und 70 Volt aus und erhält ein Zirkoniumkarbid, das fast der Formel ZrC_2 entspricht. Der Kohlenstoffgehalt lässt sich jedoch leicht verringern. Die kohlenstoffarmen Verbindungen sind sehr beständig und oxydieren sich selbst in der Rotglut nur oberflächlich, die kohlenstoffreichen brennen hell beim Erwärmen. — Auf demselben Wege wurden die entsprechenden Thoriumverbindungen erhalten. Die kohlenstoffarmen Legierungen wurden durch Wasser — zum Unterschied von Zirkonium — unter Entwicklung von Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen oxydiert. Auch in der Wärme oxydieren sich die Thoriumverbindungen leichter als die Zirkoniumlegierungen. Rosenheim.

Die graue Modifikation des Zinns, von H. HÖVELER. (*Chem.-Zt.* **16**, 1339.)

Verfasser beobachtete die Bildung des grauen Zinns, als er eine Legierung von 50% Sn, 1% Sb, 4% Cu und 27% Pb mit 20% Al in einem Graphittiegel zusammenschmolz. Die Masse zerfiel zu einem schwarzgrauen Pulver mit den von HJELT für graues Zinn angegebenen Eigenschaften. Hofmann.

Über das von H. HÖVELER beobachtete Zerfallen einer Weißgussaluminiumlegierung, von E. HJELT. (*Chem.-Zt.* **16**, 1835—1836.)

Das Zerfallen einer aus Al und Sn, Sb, Cu und Pb dargestellten Legierung hatte H. HÖVELER auf die Bildung von grauem Zinn zurückgeführt. Verfasser verwirft diese Auffassung; die zerfallene Legierung enthielt neben Al auch oxydiertes Al und Sn. Hofmann.

Schmelztemperatur des Zinns, von P. BOGODAROW. (*Protokoll der russ. phys.-chem. Ges.* **25**, 7.)

Das Zinn wurde nach BARFOED gereinigt (durch zweimalige Überführung in SnO_2 und Reduktion durch Kohle). Die direkte Bestimmung ergab für die Schmelztemperatur 231.14° (Differenz $+0.07^\circ$ und -0.08°), für die Erstarrungstemperatur 231.17° (Differenz $+0.05^\circ$ und -0.01°). Die manometrische Methode (vergl. *diese Zeitschr.* **1**, 469. Ref.) ergab 231.25° ($\pm 0.1^\circ$). Das reinste englische, nur Spuren von Fe, As und P haltende Zinn ergab die Schmelztemperatur von 230.93° ($\pm 0.07^\circ$) und die Erstarrungstemperatur 230.97° ($\pm 0.05^\circ$). Brauner.

Darstellung einiger unschmelzbarer Metalle, des Wolframs, Molybdäns und Vanadins im elektrischen Ofen, von H. MOISSAN. (*Compt. rend.* **116**, 1225—1227.)

Wolframsäure wurde im elektrischen Ofen durch einen Strom von 350 Amp. und 70 Volt bei Gegenwart von Kohle innerhalb 10 Minuten zu Metall reduziert. Wurde ein Überschuss von Kohle angewendet, so wurden zunächst leichter schmelzbare Legierungen, die 0.64—6.33% C. enthielten, gewonnen. Durch

weiteres Schmelzen mit Wolframsäure wurde dann hieraus das reine Metall (spez. Gew. 18.7) dargestellt. Durch einen Strom von 1000 Amp. und 70 Volt wurden noch kohlenstoffreichere Verbindungen (17–18% C.) erhalten. — Molybdänsaures Ammon ergab beim Rösten ein graues pulveriges Oxyd. Dieses wurde unter Beimengung von Kohle einem Strom von 350 Amp. und 70 Volt ausgesetzt. Es resultierte nach 7 bis 8 Minuten eine schmelzbare, sehr harte Kohlenstoffverbindung, die ca. 10% C. enthielt und ein spez. Gew. von 8.6 hatte. — Braunes Vanadinoxid (aus vanadinsaurem Ammon erhalten) wurde von einem Strom von 350 Amp. nur ganz oberflächlich angegriffen. Erst wenn das Gemenge der Säure und Kohle einem Strom von 1000 Amp. und 70 Volt ausgesetzt wurde, konnte eine schmelzbare Kohlenstofflegierung, die 17–25% C. enthielt und ein spez. Gew. von 5.3 zeigte, erhalten werden.

Aus den Versuchen des Verfassers folgt für die Schmelzbarkeit der streng flüssigen Metalle, daß Chrom schwerer schmelzbar als Platin ist, dann folgen in aufsteigender Reihe Molybdän, Uran, Wolfram, Vanadin. *Rosenheim.*

Untersuchungen über das Selen, von W. MUTHMANN und J. SCHÄFER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 1008–1016.)

Während die Darstellung von Alkaliselenchloriden der allgemeinen Formel M_2SeHa_6 nicht gelang, erhielten Verfasser aus Lösungen von $SeBr_4$ in HBr durch Zusatz von KBr und NH_4Br die Salze K_2SeBr_6 und $(NH_4)_2SeBr_6$ in dunkelroten regulären Oktaedern. Aus dem gleichartigen Verhalten derselben mit den entsprechenden Tellursalzen, namentlich aus der Zersetzlichkeit durch Wasser, schloßen sie auf die Zugehörigkeit des Tellurs zum Selen und nicht zur Platingruppe, wie bisweilen angenommen ward. Ferner gelang die Darstellung der Salze $KCl \cdot 2SeO_3 \cdot 2H_2O$, $NH_4Cl \cdot 2SeO_3 \cdot 2H_2O$, $RbCl \cdot 2SeO_3 \cdot 2H_2O$, $KBr \cdot 2SeO_3 \cdot 2H_2O$ und $NH_4Br \cdot 2SeO_3 \cdot 2H_2O$, welche Verfasser für Alkalisalze eines Monochlorides, bezw. -bromides der pyroselenigen Säure $H_2Se_2O_5$ halten. Auf Grund der glatten Umsetzung von seleniger Säure mit Jodkalium in salzsaurer Lösung in J, Se und H_2O läßt sich diese mit Thiosulfat titrimetrisch ermitteln, wobei wegen der störenden Färbung des ausgeschiedenen Selen einige Übung und Aufmerksamkeit erforderlich ist. *Moraht.*

Eine bequeme Methode zur Darstellung von Baryumpermanganat, von W. MUTHMANN. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 1016–1018.)

Nachdem die bisher empfohlenen Methoden (ROUSSEAU und BRUNEAU, *Compt. rend.* 98, 229; SCHAFARIK, *Wiener akad. Ber.* (1863) 2, 256; BÖTTGER, *Journ. prakt. Chem.* 90, 156) sich als unvollkommen erwiesen hatten, empfiehlt Verfasser folgendes Verfahren: Man löse 100 g Kaliumpermanganat und 140 g Baryumnitrat in $1\frac{1}{2}$ l siedenden Wassers und trägt in die Lösung je 20 g Barythydrat portionenweise ein. Nunmehr wird erwärmt, bis die Sauerstoffentwicklung beendet ist, abermals 20 g Barythydrat zugefügt, erwärmt u. s. f., bis die Flüssigkeit farblos geworden ist. Das gebildete Baryummanganat wird durch Dekantation gewaschen, abgesaugt, ausgewaschen, in 1 l Wasser suspendiert und durch 10stündiges Einleiten von Kohlensäure und überhitzten Wasserdampf zersetzt. Nach dem Filtrieren enthielt die reine Baryumpermanganatlösung keine Spur von Kalium; die Ausbeute betrug 65–80 g aus 100 g $KMnO_4$. Aus der Lösung ließen sich leicht gewinnen: Cäsiumpermanganat, wenig löslich, isomorph $KMnO_4$, bildet sehr verzerrte Krystalle; Rubidiumpermanganat, jenen Salzen ähnlich, in Bezug auf Löslichkeit zwischen beiden stehend; Ammonpermanganat, beim Kochen

zersetzlich: $\text{NH}_4\text{MnO}_4 = \text{MnO}_2 + \text{N} + 2\text{H}_2\text{O}$, in trockenem Zustand unter Ozonbildung heftig explosiv. Moraht.

Über die Zersetzungsgeschwindigkeit des Kaliumpermanganats beim Erhitzen, von A. POTILITZIN und A. LEWTSCHENKO. (*Protokoll der russ. phys.-chem. Ges.* 25, 6.)

Es wurde bisher nur die Zersetzungsgeschwindigkeit bei 220° ermittelt, das Studium der Zersetzungsprodukte wurde aber noch nicht beendet. Die Zersetzung des KMnO_4 beginnt bei 150° , geht aber langsam vor sich. Bei 220° sind die Zersetzungen in der Anfangsperiode unbedeutend, wachsen aber beständig bis zur bestimmten Grenze und nehmen von da an rasch ab. Diese Verzögerung in der Zersetzung tritt ein, sobald das Salz 10% Sauerstoff verloren hatte, und dies entspricht der Gleichung: $2\text{KMnO}_4 = \text{K}_2\text{Mn}_2\text{O}_6 + \text{O}_2$. Letztere Verbindung zersetzt sich selbst bei 240° sehr langsam und scheint der Grenze $\text{K}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$ zuzustreben.

Brauner.

Über das Chloroborat des Eisens und eine Methode, Chloroborate isomorph dem Boracit darzustellen, von G. ROUSSEAU und H. ALLAIRE. (*Compt. rend.* 116, 1195—1197.)

Durch Überleiten von Eisenchloriddämpfen über Eisendraht und Calciumborat im Kohlensäurestrom bei ca. 330° erhalten Verfasser eine in Würfel krystallisierende Verbindung 6FeO , $8\text{B}_2\text{O}_3$, FeCl_2 , ein Boracit, in welchem Magnesium durch Eisen vertreten ist. Durch Einwirkung von Chlorzink- und Chlorcadmiumdämpfen wurden die entsprechenden Zink- und Cadmiumverbindungen erhalten.

Rosenheim.

Zur Kenntnis des gelben Blutlaugensalzes und über den Nachweis von Blausäure neben Ferrocyaniden, von W. AUTENRIETH. (*Arch. der Pharm.* 231, 99—109.)

Interessant ist der Nachweis, daß selbst sehr schwache Säuren, wie Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Phenole und Acetessigester auf gelbes Blutlaugensalz einwirken unter Freiwerden von HCN und Bildung von $\text{K}_3\text{Fe}[\text{FeCy}_6]$ und zwar bei Temperaturen, unterhalb der Siedetemperatur des Wassers Hofmann.

Über das Vorkommen von Palladium im goldhaltigen Sande bei Batum, von TH. WILLM. (*Protokoll der russ. phys.-chem. Ges.* 25, 105.) Brauner.

Über eine neue Form des metallischen Goldes, von TH. WILLM. (*Protokoll der russ. phys.-chem. Ges.* 25, 106.) Brauner.

Grenzen der Genauigkeit, die bei Untersuchung von Münzgoldproben zu erreichen ist, von T. K. ROSE. (*Journ. chem. soc.* 63, 700—713.)

Der gewöhnliche Verlust durch Verflüchtigung bei Untersuchung einer Durchschnittsgoldprobe von annähernd 916 Promille Goldgehalt ist wahrscheinlich geringer als 0.1, aber nicht geringer als 0.05 Promille. Moraht.

Die Verflüchtigung metallischen Goldes, von T. K. ROSE. (*Journ. chem. soc.* 63, 714—724.)

Aus Legierungen mit Gold lassen sich andere Metalle (Zn, Cd, Te, sowie wahrscheinlich Sb und Bi) nicht durch Destillation bei Temperaturen vertreiben, bei denen die Metalle allein destillieren, sondern nur bei weit höheren; Sb bleibt auch bei den höchsten Wärmegraden zurück. Die verflüchtigte Goldmenge hängt teilweise von der Flüchtigkeit des legierten Metalls ab; sie wächst bei Gegenwart jeder Verunreinigung, auch durch nichtflüchtige Metalle wie Platin. Solche Verunreinigungen, welche die Oberflächenspannung des äußeren Häutchens an einer

Kugel von flüssigem Gold vermindern, scheinen den Dampfdruck des Metalls zu steigern. Ein Strom von Luft oder Leuchtgas, der zur Oberflächentrübung des geschmolzenen Metalls nicht genügt, scheint die Verflüchtigung nicht zu steigern, während starke Ströme dieselbe sehr beschleunigen. *Moraht.*

Die Auflösung von Gold in einer Lösung von Cyankalium, von R. L.

MACLAURIN. (*Journ. chem. soc.* 63, 724—738.)

Aus der ausgedehnten Untersuchung folgen die Schlüsse, daß Sauerstoff zur Lösung von Gold in Cyankalium nötig ist, und daß es sich mit dem Kalium des Cyankaliums in dem nach der ELSNERSchen Gleichung erforderlichen Verhältnis verbindet: $4\text{Au} + 8\text{KCN} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{AuCN.KCN} + 4\text{KOH}$;

ferner, daß der Grad der Auflösung von Gold in Cyankaliumlösungen von verdünnten bis zu konzentrierten Lösungen ein Maximum durchschreitet, und daß dieser auffällige Wechsel sich durch die Thatsache erklären läßt, daß die Löslichkeit des Sauerstoffs in Cyanidlösungen mit der Konzentration sinkt.

Moraht.

Analytische und angewandte Chemie.

Beitrag zur Stickstoffbestimmung in Nitraten nach der SCHMITTSchen Methode, von K. WEDEMEYER. (*Arch. der Pharm.* 231, 372—376.)

Die Resultate des Verfassers bestätigen die Brauchbarkeit der SCHMITTSchen Methode, welche auf der Reduktion der Nitrate mit Eisessig, Zink und Eisenpulver beruht (*Chem.-Zt.* 1890, 14).

Hofmann.

Nachweis der Blausäure, von M. SOUZA LOPES. (*Journ. Pharm. Chim.* [5] 27, 550—553.)

Hofmann.

Der Einfluß von freier Salpetersäure und Königswasser auf die Fällung von Baryum als Sulfat, von PHILIP E. BROWNING. (*Amer. J. science (Sill.)* [3] 45, 399—404.)

Zahlreiche Versuche ergaben, daß die Gegenwart von 10 Volumprozenten der Untersuchungsflüssigkeit von freier Salpetersäure oder Königswasser bei der Bestimmung von Baryum als Sulfat nicht nur nicht schädlich, sondern sogar zu empfehlen ist.

Moraht.

Bestimmung von Sulfocyanwasserstoff-, Cyanwasserstoff- und Chlorwasserstoffsäure, von P. L. JUMEAU. (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 346—351.)

Sulfocyanwasserstoffsäure wird in saurer Lösung mit Permanganat titriert; es entsteht dabei Cyanwasserstoffsäure und Schwefelsäure. Wird in salzsaurer Lösung gearbeitet, so kann zur Kontrolle die entstandene Schwefelsäure als Baryumsulfat gefällt und gewogen werden. Die Bestimmung aller drei Säuren nebeneinander wird folgendermaßen ausgeführt: 1. Die drei Säuren werden zusammen als Silbersalze ausgefällt und gewogen. 2. Sulfocyanwasserstoffsäure wird wie oben angegeben bestimmt. 3. In ca. 1 g der gefällten Silbersalze wird nach einem etwas modifizierten KJELDAHL-Verfahren, das auch für Cyanverbindungen genaue Resultate ergeben soll, der Gesamtstickstoff bestimmt. Hieraus und aus No. 2 läßt sich leicht die Cyanwasserstoffsäure berechnen. 4. Der Salzsäuregehalt ergibt sich aus der Differenz von No. 2 und 3 von No. 1. Soll Chlor direkt bestimmt werden, so wird die Sulfocyanwasserstoffsäure in schwefelsaurer Lösung durch Permanganat oxydiert, durch Kochen der sauren Lösung Cyanwasserstoff ausgetrieben und dann die Salzsäure mit Silbernitrat gefällt.

Rosenheim.

Über eine Fehlerquelle bei der volumetrischen Bestimmung von Chloriden nach MOHRs Methode, von W. GATHORNE YOUNG. (*Analyst* 18, 125—130.)

Da Silberchromat in Wasser, namentlich in warmem, nicht unbedeutend löslich ist, führt die MOHRsche Methode nur bei Anwendung geringer Flüssigkeitsmengen und in der Kälte zu genauen Resultaten. *Moraht.*

Über die Haltbarkeit titrierter Lösungen des Kaliumpermanganats, von B. GRÜTZNER. (*Arch. der Pharm.* 230, 321—324.)

Danach besitzt eine vor Staub- und Lichtzutritt aufbewahrte 0.3%ige Permanganatlösung eine große Haltbarkeit (1½ Jahre). Die Aufbewahrung in Spritzflaschen oder Stöpselflaschen ergab keinen Unterschied. *Hofmann.*

Über die Prüfung von Ferrum reductum, von G. VULPIUS und E. HOLDERMANN. (*Arch. der Pharm.* 230, 552—554.)

Entgegnung von B. GRÜTZNER, welcher das abgekürzte jodometrische Verfahren des Verfassers zur Bestimmung des Eisens in Ferrum reductum anzweifelt. *Hofmann.*

Volumetrische Bestimmung von Kupfer, Eisen, Antimon und Zink in Staubform, von F. JEAN. (*Bull. soc. chim.* [3] 9 [1893], 256—258.)

Darstellung des 1869 von F. WEIL veröffentlichten Verfahrens. *Rich. Jos. Meyer.*

Über Thonfilter, ihre Eigenschaften und ihre Verwendung in chemischen und bakteriologischen Laboratorien, von W. PUKALL. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 1159—1172.)

Die Vorzüge der neuerdings von der kgl. Porzellan-Manufaktur zu Berlin in den Handel gebrachten Thonfilter sind: 1. Beschleunigte Filtration auch in Fällen wo Fließpapier- und andere Filtriervorrichtungen versagen; 2. vollkommene Reinheit und Klarheit des Filtrats; 3. bequemes und schnelles Auswaschen; 4. Ersparnis an Wasser (Wasserstrahlluftpumpe), weil einmaliges Evakuieren des Systems genügt, um beliebig lange zu filtrieren; 5. Zeitersparnis durch Wegfall des lästigen Aufgießens; 6. leichte Bewältigung großer Flüssigkeitsmengen durch Bildung von Filtrierbatterien; 7. fast vollständige Indifferenz gegenüber stark sauren, alkalischen, heißen oder kalten Flüssigkeiten, abgesehen von Fluorwasserstoffsäure; 8. keine Verunreinigung des Filtrats oder des Niederschlages durch Filtersubstanz; 9. leichte Filtration aller Substanzen und Lösungen, welche, ohne Zersetzung zu erleiden, mit keinerlei organischer Substanz in Berührung kommen dürfen; 10. Undurchlässigkeit für Bakterien; 11. Wiederverwendbarkeit nach erfolgter Reinigung. *Moraht.*

Dochtloser Benzinbrenner, von G. BARTHEL. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 1179—1180.)

Dieser Brenner liefert bei geringem Benzinverbrauch und völliger Feuer-sicherheit die Hitze eines Gasgebläses. *Moraht.*

Anordnung eines Schwefelwasserstoffapparates, von G. A. GOYDER. (*Journ. Anal. and Appl. Chem.* 7, 197—201.)

Ökonomischer und möglichst geruchloser Schwefelwasserstoffapparat. (Figur im Original.) *Moraht.*

Einige neue Formen von Apparaten, von EDWARD B. VOORHEES und LOUIS A. VOORHEES. (*Journ. Anal. and Appl. Chem.* 7, 121—128.)

Es sind beschrieben: Vorrichtung zum Trocknen von Substanzen bei 100° im Wasserstoffstrom oder anderen Gasen, Fettextraktionsapparat, Vorrichtung zum bequemen Auswaschen und einige andere Apparate. *Moraht.*

Absorptionskolben zu Schwefelbestimmungen, von J. KENNETH MACKENZIE.
(*Journ. Anal. and Appl. Chem.* 7, 134.)

Vergl. die Figur im Original.

Moraht.

Neue Verfahren und Apparate für die Konzentration der Schwefelsäure,
VON GERBER. (*Mon. scient.* [4] 7 [1893], 366—369.)

Über die Konzentration der Schwefelsäure, von A. und P. BUISINE. (*Bull. soc. chim.* [3] 9 [1893], 277—288.)

Studie über das Cadmium-Chlorammoniumelement, von A. DITTE. (*Compt. rend.* 116, 1128—1131.)

Beiträge zum Studium des LECLANCHE-Elementes, von A. DITTE. (*Compt. rend.* 116, 984—986.)

Über die Verringerung des Ausdehnungskoeffizienten des Glases von
L. C. BAUDIN. (*Compt. rend.* 116, 971—974.)

**Einfluß der Temperatur auf die mechanischen Eigenschaften und die
Struktur des Messing**, von G. CHARPY. (*Compt. rend.* 116, 1131—1133.)

Rich. Jos. Meyer.

Das Probieren von Zinnstein, von T. MOORE. (*Chem. News.* 67 [1893],
267—268.)

Verfasser prüft die verschiedenen Untersuchungsmethoden für Zinnstein und empfiehlt, das Erz mit Zinkstaub im Muffelofen zu glühen. Das Reaktionsprodukt, etwas Zinkoxyd und ein Zinnregulus, wird in Salzsäure gelöst, von der ungelösten Kieselsäure etc. abfiltriert und nun durch Zusatz titrierter Eisenchloridlösung und Bestimmung des überschüssigen Eisenchlorids der Gehalt an Zinnchlorür ermittelt.

Rosenheim.

Weitere Untersuchungen betreffend die Metallurgie des Wismuts, von
EDWARD MATTHEY. (*Proc. Roy. Soc.* 52, 467—472.)

Trennung des Bi vom As: Wird As-haltiges Bi unter Umrühren über den Schmelzpunkt des letzteren hinaus bei Luftzutritt erhitzt, so verflüchtigt sich das As quantitativ als As_2O_3 , ohne daß Bi fortgeht; darauf begründet Verfasser eine bequeme technische Methode der quantitativen Trennung beider Metalle.

Trennung des Bi vom Sb: Beim Schmelzen von Sb-haltigem Bi an der Luft scheidet sich bei 350° auf dem geschmolzenen Metall eine ölige Schicht ab, bestehend aus Bi-haltigem (10%) Sb_2O_3 , die mechanisch entfernt werden kann; bei 458° ist die Abscheidung quantitativ, und es hinterbleibt reines Wismut.

Moraht.

**Analyse von unreinem Bleiglanz und neues Verfahren zur Bestimmung
von Kupfer und Zink**, von F. JEAN. (*Bull. soc. chim.* [3] 9 [1893],
253—256.)

Bestimmung des Mangans in seinen Erzen und Legierungen, von F. JEAN.
(*Bull. soc. chim.* [3] 9 [1893], 248—252.)

Verfasser bespricht die neueren technischen Methoden der Manganbestimmung. Einfacher als dies Verfahren von PATTINSON ist folgender Weg: 2—4 g des feingepulverten Erzes werden in Salzsäure gelöst, die Lösung zur Trockene verdampft, mit Wasser aufgenommen, die Kieselsäure abfiltriert und das Filtrat mit Natriumcarbonat gefällt. Der Niederschlag wird mit Salpetersäure (1,2) und Kaliumchlorat behandelt und das abgeschiedene Mangansuperoxyd gewichtsanalytisch oder titrimetrisch bestimmt. Die salpetersaure Lösung enthält die anderen Basen.

Rich. Jos. Meyer.

Das Aluminium als Reinigungsmittel für andere Metalle, von KUNT STYFFE. (*Österr. Zeitschr. Berg- u. Hüttenwes.* 41 [1893], 267—269.)
Aus *Jern.-Kont. Ann.* [1892] 275. *Rosenheim.*

Fabrikation von Aluminiumsulfat, von A. und P. BUISINE. (*Bull. soc. chim.* [3] 9 [1893], 311—318.) *Rich. Jos. Meyer.*

Über die bosnischen Salinen, von A. RÜCKER. (*Österr. Zeitschr. Berg- u. Hüttenwes.* [1893] 59, 249—254.)

Über Schlackenreinigung, von C. A. HERING. (*Österr. Zeitschr. Berg- u. Hüttenwes.* [1893] 59, 238—242.)

Mexikanische Silbergruben und Silbergewinnung, von L. C. JANSE. (*Berg- u. Hütt. Ztg.* [1893] 52, 163—164.)

Die Einschmelzung von gediegen Gold im Goldscheide-Laboratorium in Tomsk. (*Berg- u. Hütt. Ztg.* [1893] 52, 164—167.) *Rosenheim.*

Verbesserungen bei der Boraxfabrikation, von H. N. WARREN. (*Chem. News.* 67, [1893], 244—245.)

In großen Thonretorten wird rohe Borsäure mit Kochsalz zur Rotglut erhitzt und zugleich überhitzter Wasserdampf eingeleitet. Salzsäure destilliert ab, und in den Retorten bleibt Borax zurück, der noch heiß in Wasser gelöst wird und alsbald als ein recht reines Handelsprodukt auskrystallisiert. *Rosenheim.*

Der Brennwert von Gasen, von H. L. PAYNE. (*Journ. Anal. and Appl. Chem.* 7, 230—235.) *Moraht.*

Schnelle Phosphorbestimmung in Kohle und Koaks, von FRANK L. CROBAUGH. (*Journ. Anal. and Appl. Chem.* 7, 223—224.)

Aufschließen von 5 g Asche mit 5 g Na_2CO_3 und 0.5 g KNO_3 , Lösen in HNO_3 bei mäßiger Wärme, Fällern mit Molybdänlösung. *Moraht*

Über die Bestimmung der Phosphorsäure, von A. VILLIERS und FR. BERG. (*Compt. rend.* 116, 989—993.)

Verfasser empfehlen, die Phosphorsäure bei Abwesenheit von Thonerde und Eisen mit Molybdänlösung zu fällen und den Niederschlag, welcher die konstante Zusammensetzung $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{MoO}_3 \cdot 3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ hat, nach sechsständiger Digestion bei 40° auf gewogenem Filter zu trocknen. Bei Gegenwart von Thonerde und Eisen wird der Niederschlag von phosphormolybdänsaurem Ammon in Ammoniak gelöst, dann Weinsäure zugegeben und die wiederum mit Ammoniak übersättigte Lösung mit Magnesiamischung gefällt. Der Niederschlag ist nach dem Auswaschen vollständig frei von Thonerde und Eisen. *Rich. Jos. Meyer.*

Schnelle Methode der Phosphorbestimmung in titanhaltigen Eisenerzen, von CHARLES BASKERVILLE. (*Journ. Anal. and Appl. Chem.* 7, 194—196.)

Aufschließen des Erzes mit Soda (10 T.) und Salpeter (1 T.), Lösen in Wasser, Filtrieren, Versetzen mit Eisenchlorid (entsprechend 0,1 g Fe), Ansäuern mit Salzsäure, in der Hitze Fällern mit Ammoniak, Lösen des Niederschlages in HNO_3 , Versetzen mit NH_3 zum Abstumpfen der überschüssigen Säure Einengen und Fällern mit Molybdatlösung. *Moraht.*

Bemerkungen über den Einfluss von Arsenik bei der Phosphorbestimmung in Eisenerzen, von E. D. CAMPBELL (*Journ. Anal. and Appl. Chem.* 7, 2—3.)

Das zur Vertreibung des Arsens als AsCl_3 notwendige wiederholte Eindampfen bewirkt ein Wachsen der in Lösung gehenden Phosphormenge und dementsprechendes Sinken des Phosphorgehalts im unlöslichen Rückstand. *Moraht.*

Über die Bestimmung von Phosphor in Eisen und Stahl, von A. CARNOT.
(*Bull. soc. chim.* [3] 9, 340—343.)

Vergl. diese Zeitschr. 3, 480.

Rosenheim.

Über die Bestimmung von Phosphor in Ackererden, von A. CARNOT. (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 343—346.)

Rosenheim.

Über die Lage der Phosphat- und Superphosphat-Industrie, von L. LINDET.
(*Bull. soc. chim.* [3] 9 [1893], 318—328.)

Rich. Jos. Meyer.

Mineralogie und Krystallographie.

Über Phosphate animalischen Ursprungs im Gestein und über einen Typus von Phosphoriten, von A. GAUTIER. (*Compt. rend.* 116, 928—933.)

Rich. Jos. Meyer.

Über einen neuen Phosphorit-Typus, von A. GAUTIER. (*Compt. rend.* 116, 1022—1028.)

Die natürlichen Phosphate animalischen Ursprungs, welche Verfasser in der Minervagrotte gefunden hat, unterscheiden sich von den bisher bekannten Phosphaten insofern, als sich in ihnen vorwiegend Aluminiumphosphat (bis 30%) vorfindet; dasselbe läßt sich mit verdünnter Alkalilauge schon in der Kälte ausziehen und scheint an den phosphorsauren Kalk nur sehr locker gebunden zu sein. Außerdem wurde das Vorkommen von krystallisiertem Thonerdehydrat und krystallisiertem Calciumbiphosphat konstatiert.

Rich. Jos. Meyer.

Über einige natürliche seltene oder neue Phosphate: Brushit, Minervit, von A. GAUTIER. (*Compt. rend.* 116, 1171—1175.)

Verfasser entdeckte in der Minervagrotte das bisher nur auf den Guanoinseln Avas und Sombrero aufgefundene Phosphat: Brushit, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. In der äußeren Form stimmte das Mineral jedoch mit dem Metabrushit $(\text{CaHPO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ überein. Ferner wurde ein neues Thonerdephosphat $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, in der Zusammensetzung dem Gibbsite $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ sehr ähnlich, aufgefunden. Verfasser schlägt den Namen Minervit vor. (Vergl. vorig. Referat.)

Rosenheim.

Krystallisierte Schlacken von Raibl, von P. P. HEBERDEY. (*Zeitschr. Kryst.* 21, 56—73.)

Hofmann.

Daten zur genaueren Kenntnis einiger Mineralien der Pyroxengruppe, von A. SCHMIDT. (*Zeitschr. Kryst.* 21, 1—55.)

Untersucht wurden acht verschiedene Varietäten von Diopsid. Als allgemeines Gesetz ergibt sich, daß die optischen Eigenschaften sich mit dem Eisengehalt in dem von TSCHERMAK zuerst angegebenen Sinne ändern, während die geometrischen Elemente vom Eisengehalt wenig abhängen.

Hofmann.

Über ein Mineral der Nosean-Hauyngruppe im Elaolithsyenit von Montreal, von A. OSSAN. (*Jahrb. Min.* [1892] I, 222—227.)

Hofmann.

Mineralien von York Haven, York Co., Pa., von C. H. EHRENFELD. (*Journ. Anal. and Appl. Chem.* 7, 4—5.)

Beschreibung und Analyse der dort vorkommenden Mineralien Stilbit, Chabazit, Augit und Sphalerit.

Moraht.

Über den Phenazit von Saint-Christophe in Oisans, von DES CLOISEAUX und A. LACROIX. (*Compt. rend.* 116, 1231—1232.)

Verfasser stellen fest, daß ein 1837 von LEVY und 1847 von MARIGNAC als

farbloser Turmalin beschriebenes Mineral, das später MILLER und dann SELIGMANN für Phenazit erklärten, wirklich das letztere sei. *Rosenheim.*

Mineralogische Bemerkungen, von SAMUEL L. PENFIELD. (*Amer. J. science (Sill.)* [3] 45, 396—399.)

Die Analyse des Zunyits aus Red Mountain, Ouray Co., Colorado, bestätigte die von GROTH für dieses durch HILLEBRAND entdeckte Mineral aufgestellte Formel $[\text{Al}(\text{Cl}, \text{Fl}, \text{OH})_{2,3}\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}]$. Der Xenotim von Cheyenne Mountain, El Paso Co., Colorado, besitzt nach der Analyse die Zusammensetzung des normalen Phosphats $(\text{Yt}, \text{Er})_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$. *Moraht.*

Über Cookeit von Paris und Hebron, Maine, von SAMUEL L. PENFIELD. (*Amer. J. science (Sill.)* [3] 45, 393—396.)

Das Mineral hat nahezu die Zusammensetzung $\text{Li}[\text{Al}(\text{OH})_2]_3\text{Si}_2\text{O}_6$, mit welcher Formel die Analyse noch besser übereinstimmt, wenn man die geringen gefundenen Mengen K_2O und Na_2O äquivalent durch Li_2O , Fe_2O_3 durch Al_2O_3 und Fl durch OH ersetzt. *Moraht.*

Über das Meteoreisen von Augustinowka (Rußland), von ST. MEUNIER. (*Compt. rend.* 116, 1151—1153.) *Rich. Jos. Meyer.*

Über einen zu Makariwa bei Invercargill, Neu-Seeland, gefundenen Meteorstein, von G. H. F. ULRICH. (*Proc. Roy. Soc.* 52, 504.)

Das spezifische Gewicht des Steines wechselte zwischen 3.31 und 3.54; die Analyse ergab annähernd:

Nickeleisen.....	1%	Enstatit.....	39%
Eisen- und Nickeloxyd ...	10 „	Olivin	44 „
Troilith	6 „		

Moraht.

Bemerkung über einige vulkanische Gesteine aus Goughs Island, South Atlantic, von L. V. PIRSSON. (*Amer. J. science (Sill.)* [3] 45, 380—384.)

Über eine rosenfarbige, kalk- und thonerdehaltige Varietät des Talks, von WM. H. HOBBS. (*Amer. J. science (Sill.)* [3] 45, 404—407.) *Moraht.*

Über die chemische Zusammensetzung der Eruptivgesteine, von F. LÖWINSON-LESSING. (*Jahrb. Min.* [1892] I, 274.)

Verfasser gliedert die Eruptivgesteine nach ihrem Gehalte an SiO_2 , ohne das Alter zu berücksichtigen, und gelangt dabei zu denselben Gruppen, die auch ROSENBUSCH unterschieden hat. *Hofmann.*

Notiz über den pyrenäischen Granat, von E. JANNETTAZ. (*Bull. soc. franc. de Min.* 15, 127—131.)

Nach den angeführten Analysen steht dieser Granat zwischen dem Melanit und dem Grossular. *Hofmann.*

Darstellung des Leucits, Kaliumkryoliths und Kaliumnephelins, von A. DUBOIN. (*Bull. soc. franc. de Min.* 15, 191—193.)

Läfst man Kieselsäure oder Kaliumfluorsilikat auf Thonerde bei Gegenwart von Fluorkalium einwirken, so entsteht zunächst Leucit, dann bei längerem Schmelzen Kaliumnephelin. Neben dem Leucit entsteht auch Kaliumkryolith. *Hofmann.*

Über das Vorkommen und die Bildung von Glaubersalz in den Kali-bergwerken von Kalusz, von R. ZALOZIECKI. (*Monatsh. f. Chem.* 13, 504—509.)

Das Glaubersalz bildet sich hier durch doppelte Umsetzung des Magnesiumsulfats des Kainits mit dem Chlornatrium. *Hofmann.*

Darstellung von Titanaten, von L. BOURGEOIS. (*Bull. soc. franc. de Min.* 15, 1893.)

Durch Zusammenschmelzen von Titansäure mit den betreffenden Chloriden erhielt Verfasser diese Körper, welche mit den Oxyden R_2O_3 isomorph sind. Das Eisentitanat stimmt auch hinsichtlich seines Magnetismus mit dem natürlichen Titaneisen überein.

Hofmann.

Bücherschau.

Theoretische Chemie, vom Standpunkte der Avogadroschen Regel und der Thermodynamik, von Prof. Dr. WALTER NERNST. Mit 26 Holzschnitten.

Stuttgart, Verlag von Ferdinand Enke. Preis Mk. 13.—.

Der Verfasser äußert in der Vorrede, er hätte Bedenken gehabt, neben den beiden bekannten OSTWALDSchen Werken ein drittes über den gleichen Gegenstand zu schreiben. Das fertige Buch beweist, daß diese Zweifel unbegründet waren.

Nachdem in der Einleitung die allgemeinen Prinzipien der Naturforschung kurz besprochen sind, behandelt der Verfasser in 4 Büchern die allgemeinen Eigenschaften der Materie, Atom und Molekül, die Umwandlungen der Materie und die der Energie.

Ohne sich in Einzelheiten zu verlieren, welche die Knappheit der Darstellung beeinträchtigen könnten, giebt der Verfasser den theoretischen Deduktionen doch auch ausreichende experimentelle Belege bei. Die Kürze und Klarheit der Darstellung im Verein mit der übersichtlichen Anordnung machen das Buch sehr geeignet für den, der sich etwas eingehender in das Grenzgebiet zwischen Physik und Chemie erst einführen lassen will; die Reichhaltigkeit des Gebotenen und die überall beigegebenen Litteraturnachweise lassen es auch dem Vorgeschrifteneren ungemein wertvoll erscheinen.

Johannes Thiele.

Spezielle Methoden der Analyse. Anleitung zur Anwendung physikalischer Methoden in der Chemie, von G. KRÜSS. XII u. 96 Seiten, mit 35 Abbildungen im Text. Zweite, durchgesehene und vermehrte Auflage. Verlag von Leopold Voss. Preis M. 3.50.

Über Inhalt und Vorzüge dieses Buches referierte ich bereits in Bd. II, S. 112, dieser Zeitschrift. In der vorliegenden zweiten Auflage desselben ist ein Kapitel über Leitfähigkeit von Elektrolyten neu aufgenommen, das Kapitel über Polarisationsanalyse vervollständigt und in letzterem Kapitel, in Bezug auf Handhabung der Methoden, eine Anzahl von Handgriffen durch praktischere ersetzt worden. Der Umfang des Buches ist trotz Vermehrung des Stoffes verringert, was vorzugsweise durch Zusammendrängen des Textes des spektralanalytischen Teiles erzielt wurde, ohne hierbei die Anzahl der Versuche zu vermindern. Es sind somit sämtliche Abschnitte in knapper und außerordentlich klarer Weise abgefaßt. Das Erscheinen einer zweiten Auflage des Buches innerhalb Jahresfrist beweist am besten, wie notwendig ein derartiges Fachwerk war, und wie sehr der Herr Verfasser es verstanden hat, diese speziellen Methoden der Analyse für die Bedürfnisse der Chemiker zusammenzufassen.

Aachen, 13. Juli 1893.

A. Claßen.

Nach vor kurzem erhaltenen Mitteilungen, welche die Redaktion der Zeitschrift Herrn Dr. ORAZIO REBUFFAT aus Neapel verdankt, verschied am 5. April d. J.

Herr Professor Dr. FRANCESCO MAURO zu Neapel.

FRANCESCO MAURO war im Jahre 1840 zu Calvello in Basilicata geboren. Nachdem derselbe seine Studien den Naturwissenschaften zugelenkt, promovierte er als Chemiker an der Universität Neapel; MAURO war in analytisch-chemischer und in mineralogischer Richtung ein Schüler von Professor ARCANGELO SCACCHI. Im Jahre 1876 erhielt der Verstorbene Anstellung am Istituto Chimico zu Rom, wo er bis 1882 als Assistent von Professor CANNIZZARO verblieb. Hierauf wurde MAURO zum außerordentlichen Professor der angewandten Chemie an der R. Scuola per gl'Ingegneri zu Napoli ernannt und 1883 dort zum ordentlichen Professor befördert. Im Jahre 1890 wurde Professor MAURO Direktor jener Bildungsanstalten zu Neapel, seit 1889 war er bereits Mitglied der Accademia dei Lincei zu Rom. Seine wissenschaftlichen Arbeiten bewegten sich teils in rein analytisch-chemischer Richtung, teils auf anorganischem Gebiete.

So beschäftigte sich der Verstorbene eingehend mit den Untersuchungsmethoden zur Analyse der Trink- und Mineralwässer; von seinen anorganischen Arbeiten ist vor allem eine Reihe von Untersuchungen, welche unsere Kenntnis über die Chemie des Molybdäns beträchtlich erweiterten, hervorzuheben.

Seit Bestehen der Zeitschrift für anorganische Chemie hat Herr Professor FRANCESCO MAURO derselben sein lebhaftes Interesse und seine thatkräftige Unterstützung zu teil werden lassen; in dankbarer Erinnerung sind obige Zeilen dem Verstorbenen gewidmet. Zugleich ist diesem IV. Bande, welcher zuletzt den Namen MAUROS auf seinem Titel getragen, ein Bild des Verewigten beigelegt.

G. Krüfs.



Verlag v. L. Voss, Hamburg.

Mörsenbach, Richter & Co., Berlin.

Franz von Mevius

Nach vor kurzem erhaltenen Mitteilungen, welche die Redaktion der Zeitschrift Herrn Dr. ORAZIO REBUFFAT aus Neapel verdankt, verschied am 5. April d. J.

Herr Professor Dr. FRANCESCO MAURO zu Neapel.

FRANCESCO MAURO war im Jahre 1840 zu Calvello in Basilicata geboren. Nachdem derselbe seine Studien den Naturwissenschaften zugelenkt, promovierte er als Chemiker an der Universität Neapel; MAURO war in analytisch-chemischer und in mineralogischer Richtung ein Schüler von Professor ARCANGELO SCACCHI. Im Jahre 1876 erhielt der Verstorbene Anstellung am Istituto Chimico zu Rom, wo er bis 1882 als Assistent von Professor CANNIZZARO verblieb. Hierauf wurde MAURO zum außerordentlichen Professor der angewandten Chemie an der R. Scuola per gl'Ingegneri zu Napoli ernannt und 1883 dort zum ordentlichen Professor befördert. Im Jahre 1890 wurde Professor MAURO Direktor jener Bildungsanstalten zu Neapel, seit 1889 war er bereits Mitglied der Accademia dei Lincei zu Rom. Seine wissenschaftlichen Arbeiten bewegten sich teils in rein analytisch-chemischer Richtung, teils auf anorganischem Gebiete.

So beschäftigte sich der Verstorbene eingehend mit den Untersuchungsmethoden zur Analyse der Trink- und Mineralwässer; von seinen anorganischen Arbeiten ist vor allem eine Reihe von Untersuchungen, welche unsere Kenntnis über die Chemie des Molybdäns beträchtlich erweiterten, hervorzuheben.

Seit Bestehen der Zeitschrift für anorganische Chemie hat Herr Professor FRANCESCO MAURO derselben sein lebhaftes Interesse und seine thatkräftige Unterstützung zu teil werden lassen; in dankbarer Erinnerung sind obige Zeilen dem Verstorbenen gewidmet. Zugleich ist diesem IV. Bande, welcher zuletzt den Namen MAUROS auf seinem Titel getragen, ein Bild des Verewigten beigelegt.

G. Krüfs.



Verlag v. L. Voss, Hamburg.

Meisenbach Riffarth & Co., Berlin.

Francesco Mauro



Sachregister.

Herausgegeben von C. FRIEDHEIM, Berlin.

C = Citat, R = Referat.

A.

- Äthylsulfophosphat (Carius) 186 C.
 Alaune, Verhalten in wässriger Lösung (M. Carey Lea) 445.
 Alkalialuminate, Zersetzung durch Kohlensäure (A. Ditte) 392 R.
 Alkalibestimmung in komplexen Salzen mittelst Chinolin (F. Kehrman) 143.
 Alkaliborate, neue (A. Reischle) 166.
 Alkalichloride, Überführung in Karbonate (J. L. Smith) 345 C.
 Alkalicyanide, Verbindungen mit Kupfercyanid (E. Fleurent) 155 R.
 Alkalien, Bestimmung in Silikaten (A. H. Low) 155 R.
 Alkalihalogenide, Wirkung auf Blei- und Wismuthalogenide (Eleanor Field) 471 R.
 Alkalikarbonate, Herstellung aus Chloriden (J. L. Smith) 345 C.
 Alkalimetrie mit Borax als Titer-substanz (A. Rimbach, Th. Salzer) 319 R.
 Aluminium, Bestimmung im Ferroaluminium (K. von Jüptner) 321 R.
 — Einfluß auf den Kohlenstoff in Kohleneisenlegierungen (F. W. Hogg) 400 R.
 — Reinigungsmittel für andere Metalle (Kunt Styffe) 480 R.
 — Verhalten gegen lufthaltiges Wasser (F. Mylius und F. Rose) 316 R.
 Aluminiumkaliumnatriumoxalat (Kehrmann und Pickersgill) 135.
 Aluminiumkaliumoxalat (Kehrmann und Pickersgill) 134.
 Aluminiumkarbonate (Langlois, Parkman) 66 C, (Seubert und Elten) 67.
 Aluminiumsulfat, Fabrikation (A. und P. Buisine) 480 R.
 Aluminiumsulfit, basisches, (Gouginsperg, Muspratt, Röhrig) 15 C, (Seubert und Elten) 66.
 Amidophosphorsäure und Verbindungen derselben (H. N. Stokes) 391 R.
 Ammoniak, Nachweis mit Neflerschem Reagenz (L. L. de Koninck) 397 R.
 — Einwirkung auf Molybdänylechlorid (E. F. Smith und Viktor Lenher) 374, auf Wolframylechlorid (E. F. Smith und Owen L. Shinn) 381.
 — Verhalten zu Molybdänsäure und Molybdänchlorid (Tuttle, Uhrlaub) 374 C.
 — Verhalten gegen Wolframsäure, Wolframchlorid (Wöhler, Tuttle, Uhrlaub) 381 C.
 — flüssiges, Einwirkung auf Chloride bei niedriger Temperatur (Odin T. Christensen) 227.
 — Einwirkung auf Chromchlorid, violettes 229, auf wasserfreies Eisenchlorid 231, auf Kaliumchromchlorid (Odin T. Christensen) 231.
 — Spez. Wärme (C. Ludeking und J. E. Starr) 313 R.
 Ammoniumbleibromide: $(\text{NH}_4)_2\text{PbBr}_4$, H_2O , 121; $(\text{NH}_4)_3\text{PbBr}_5$ 121 (Wells und Johnston).
 Ammoniumbleichloride: $3(\text{NH}_4)\text{PbCl}_3$, H_2O 120, $(\text{NH}_4)_3\text{Pb}_2\text{Cl}_5$ 120 (Wells und Johnston).

- Ammoniumbleihalogenide** (André) 117 C, (H. L. Wells und W. R. Johnston) 117.
- Ammoniumbleijodid** $(\text{NH}_4)_2\text{PbJ}_6$, $2\text{H}_2\text{O}$ (Wells und Johnston).
- Ammoniumchlorid**, Mischkrystalle mit Eisenchlorid (J. L. C. Schröder van der Kolk) 159 R.
- Ammoniumchlorid - Bleitetra - chlorid** (N. L. Wells) 338.
- Ammoniumdimolybdänmono - oxalat** (A. Rosenheim) 364, 367.
- Ammoniummonomolybdänmono - oxalat** (A. Rosenheim) 363.
- Ammoniumnatrium - monomo - lybdänmonooxalat** (A. Rosenheim) 366.
- Ammoniumnitrit**, Einfluss der elektrolytischen Dissoziation auf die Zersetzung seiner wässerigen Lösungen (Ang. Angeli und Giov. Boeris) 312 R.
- Ammoniumphosphormolybdate**, gelbe, Entstehung und Zusammensetzung, (Debray, Eggertz, Finkener, Gibbs, Hundeshagen, Nutzinger, Seligsohn, Sonnenschein, Spiels) 276 C, Konstitution (Hundeshagen) 282 C, Verhalten gegen Acetate (Seligsohn) 283 C, gegen Baryumchlorid in ammoniakalischer Lösung (Svanberg und Struve) 283 C, gegen Wasser (Hundeshagen) 281 C.
- weisse (Debray, Gibbs, Ram - melsberg, Wernke, Zenker) 278 C, 279 C.
- Ammoniumtetrachromate** (G. Wyruboff) 317 R.
- Ammoniumvanadatoxalat** (Ditte) 369 C, (Rosenheim) 369.
- Amylsulfophosphat** (A. Kovalevsky) 187 C.
- Analyse**, elektrochemische, (R. Behrend) 396 R.
- Anglesit** (F. A. Genth) 323 R.
- Antimon**, Bestimmung eines Gold- und Silbergehaltes (E. A. Smith) 401 R.
- Antimon**, Einfluss auf die elektro - lytische Kupferfällung (W. Hampe) 396 R.
- Trennung vom Kupfer durch Elek - trolyse (Classen, Smith und Wallace, Wrightson) 273.
- Trennung von Wismut (Ed. Matthey) 479 R.
- volumetrische Bestimmung (F. Jean) 478 R.
- s. u. Legierungen, dreifache.
- Antimonige Säure**, Verbindungen mit Oxalsäure (Souhay und Lenssen, N. Svenssen) 353 C, mit Weinsäure (Souhay) 353 C.
- Antimonsulfophosphat** (E. Glatzel) 229.
- Apparate:**
- Absorptionskolben für Schwefel - wasserstoff (J. Kenneth Mackenzie) 479 R.
- Apparate für Konzentration der Schwefelsäure (Gerber) 479 R.
- Apparat zur Herstellung wasserfreier Chloride der seltenen Erdmetalle mittelst Salzsäure und Kohle (O. Petters - son) 4.
- Benzinbrenner, dochtloser, (G. Barthel) 478 R.
- Brenner, Laboratoriums - (Nic. Teclu) 401 R.
- Destillation, fraktionierte, Vereinfachung (A. Tigerstedt) 321 R.
- Destillier- und Kochkolben, neuer, (Theod. Frederking) 401 R.
- Eisenblasen für den Labora - toriumsgebrauch (R. Ebert) 401 R.
- Elektrizitätsquelle, zweck - mäßigste, für chemische Laboratorien (K. Elbs) 396 R.
- Elemente, galvanische: Cad - mium-Chlorammoniumelement, Le - clanchéelement (A. Ditte) 479 R.
- Kondensator, wirksamer, für Flüssigkeiten und für Wasseranalysen (W. A. Noyes) 156 R.

Apparate:

- Kupferblasen für den Laboratoriumsgebrauch (R. Ebert) 401 R.
- Laboratoriumsapparate (Edw. B. und Louis A. Voorhees) 478 R.
- Luftthermometer für Laboratoriumszwecke, kleines (Loth. Meyer) 474 R.
- einfache Form (M. Koppe) 321 R.
- Mefskolben, verbesserter Stopfen für dieselben (Alex. F. Reid) 399 R.
- Quecksilberbarometer, neue Form (L. Weber) 321 R.
- Regenerativ-Gasofen für metallurgische Versuche (W. Borchers) 401 R.
- Schwefelwasserstoffapparat (G. A. Goyder) 478 R.
- — mit mehreren Hähnen (H. Löndahl) 401 R.
- Schüttelmaschine für Phosphorbestimmungen (H. Wdowiszewski) 400 R.
- Siedeapparat nach Beckmann, Verwendbarkeit desselben (M. Roloff) 152 R.
- Thermometer: Hilfsinstrument zur Bestimmung der Korrektur für den heraushängenden Faden (A. Mahlke) 321 R.
- Thonfilter zu chemischen und bakteriologischen Zwecken (W. Pukall) 478 R.
- Tiegel, elektrischer, mit regulierendem Magnet für Laboratoriumsgebrauch (E. Ducretet und L. Lejeune) 156 R.
- Ofen, elektrischer (Saladin) 156 R.
- Arsen, amorphes (J. W. Retgers) 405 ff.
- braunes (J. W. Retgers) 439.
- Einfluss auf die Phosphorbestimmung in Eisenerzen (E. D. Campbell) 480 R.
- gelbes (Bettendorf, Geuther) 420 C.
- geschmolzenes (Berzelius, Landolt, Mallet) 404 C.

Arsen, matte Färbung der Oberfläche (Berzelius, Geuther) 404 C.

- Modifikationen (Berzelius) 410 C, (Bettendorf) 415 C, (Cooke) 413 C, (Engel) 417 C, (Hittorff) 414 C, (Rammelsberg) 413 C, (J. W. Retgers) 438, (Rose) 410 C.
- monoklines, weiches 418.
- Reinigung (Böttger) 404 C, (Guibourt) 405 C, (Ludwig) 404 C.
- schwarzes krystallisiertes (Elsner) 407 C.
- Sublimation (J. W. Retgers) 439.
- Trennung von Wismut (Edw. Matthey) 479 R.

Arsenbromid, s. u. Cäsium, Kalium, Rubidium.

Arsenchlorid, Schmelzpunkt (E. Haase) 474 R.

— s. u. Cäsium, Kalium, Rubidium.

Arsenjodid, s. u. Cäsium, Kalium, Rubidium.

Arsensulfophosphat (E. Glatzel) 223.

Arsenwasserstoff, fester, Verhalten gegen Lösungsmittel (J. W. Retgers) 439.

Arsenige Säure, Entglasung (J. W. Retgers, Regnault, Winkler) 407.

— Verbindungen mit Alkalihalogeniden (Emmet, Harms, Nicklès, Rüdorff, Schiff und Sestini) 451 C.

— Verbindungen mit Oxalsäure (Souhay und Lenssen) 353 C.

Atmosphäre, chemische Beschaffenheit von früheren geologischen Epochen bis auf die Jetztzeit (J. Morris, F. L. Phipson) 390 R.

Atomgewichte, allgemeine Methode ihrer Berechnung nach den Ergebnissen der chemischen Analyse (G. Hinrichs) 388 R.

— Bestimmung durch die Grenz-methode (G. Hinrichs) 389 R.

— Beziehungen zwischen den Perioden Lothar Meyers und Mendelejeffs (Ugo Aloisi) 388 R.

— neues System, zum Theil begründet auf direkte Bestimmung der Molekulargewichte (A. Leduc) 388 R.

Atomvolumen, Beziehung zur Farbe (W. Ackroyd) 385 R.

Azoimid aus Hydrazinhydrat und salpetriger Säure (Th. Curtius) 470 R.

B.

Baryum, Bestimmung als Sulfat bei Gegenwart von freier Salpetersäure und Königswasser (Ph. E. Browning) 477 R.

Baryumfluorid, krystallisiertes, wasserfreies; Gewinnung (C. Poulenc) 472 R.

Baryumpermanganat, Darstellung (W. Muthmann) 475 R.

Baryumsulfit (Muspratt, Seubert und Elten) 60.

Beryll, Phosphorgehalt (Frankl. C. Robinson) 323 R.

Berylliumkarbonat (Parkman) 53 C, (K. Seubert und Elten) 54.

Berylliumsulfite, basische (G. Krüfs und H. Moraht) 52 C, (Seubert und Elten) 52.

Blei, Anwendung in der chemischen Industrie (J. R. Carulla) 320 R.

— Bestimmung, technische (Alb. H. Low) 320 R.

— — volumetrische, durch Titration des Oxalates mit Permanganat (F. C. Knight) 320 R, 398 R.

— Doppelhalogenide mit Kalium (Charles H. Herty) 393 R.

— Trennung von Quecksilber 267, von Silber 268 durch Elektrolyse (E. F. Smith und J. Bird Moyer).

— s. u. Legierungen, dreifache.

Bleibromid, s. Ammoniumbleibromid, u. Rubidiumbleibromid.

Bleibromidkaliumbromid (H. L. Wells) 349.

Bleichlorid, s. Ammoniumbleichlorid, u. Rubidiumbleichlorid.

Bleidichlorid, Krystallformen (A. Classen und B. Zahorski, Schabus) 110.

Bleidichlorid-Pyridin, (A. Classen und B. Zahorski) 109.

Bleidichlorid-Pyridinchlorhydrat (A. Classen und Zahorski) 109.

Bleiglanz, unreiner, Analyse (F. Jean) 479 R.

Bleihalogenide, Doppelverbindungen mit Ammoniumhalogeniden (Wells und Johnston) 117, mit Rubidiumhalogeniden (Wells) 128.

— Wirkung auf Alkalihalogenide (Eleanor Field) 471 R.

Bleijodid, s. Ammoniumbleijodid, u. Rubidiumbleijodid.

Bleijodidchlorammonium (Poggiale, Völkel, Wells und Johnston) 126.

Bleijodidjodkalium (H. L. Wells) 347.

Bleikarbonate, basische (H. Rose) 71 C.

Bleisulfit, normales (Röhrig) 70 C, (Seubert und Elten) 71.

Bleisulfophosphat (E. Glatzel) 205.

Bleitetrachlorid, Darstellung aus Bleisuperoxyd und Salzsäure (Fischer) 336 C, (Milon) 100 C, (Rivot, Beudant, Daguin) 100 C, 336 C, aus Alkalichlorid, Chlor und Chlorblei (Sobrero und Selmi) 100 C, 335 C, und Calciumchlorid (Nicklès) 101 C, 335 C.

— Doppelsalze mit Ammoniumchlorid 338, Cäsiumchlorid 339, Kaliumchlorid 338, Rubidiumchlorid 339, Verhalten gegen Wasser etc. 337 (H. L. Wells).

— Lösungen in Alkalichlorid (Nicklès) 101 C, 335 C, in Salzsäure (Ditte) 101 C, 336 C, (O. Seidel) 336 C.

Bleitetrachlorid-Chinolinchlorhydrat (A. Classen und B. Zahorski) Darstellung 105, Verhalten gegen Kaliumbromid und -jodid 106.

Bleitetrachlorid-Chlorammonium (Nikoljukin) 101 C, (Classen und Zahorski) Darstellung 103, Zersetzung durch Wasser 104, Alkohol 105, Ammoniak 105.

Bleitetrachlorid-Pyridinchlorhydrat (A. Classen und Zahorski) 108.

Bodenanalyse (David O'Brien) 157 R.

Bor, Atomgewicht (W. Ramsay und Emily Aston) 392 R.

— Atomrefraktion (A. Ghira) 468 R.

— spezifische Wärme (H. Moissan und H. Gautier) 472 R.

Borate, Einfluß auf das Drehungsvermögen der Weinsäure (Biot, Landolt) 352 C, (Magnanini) 353 C.

— Einteilung der wasserfreien nach Le Chatellier 166 C, 167 C, der wasserhaltigen (Wurtz, Ditte) 168 C.

— Herstellung nach Ebelmen 167 C.

— als Grundlage in der Alkalimetrie (E. Rimbach, Th. Salzer) 319 R.

Boraxfabrikation (H. N. Warren) 480 R.

Borsäure, Bestimmung als basisches Magnesiumborat nach Marignac, nach Krüfs und Moraht 111, nach Reischle 112 C.

— Bestimmung als Borfluorkalium nach Stolba, Rose 114 C.

— Bestimmung aus der Gewichts-differenz nach Verflüchtigung als Ammoniumborfluorid (Rose, Reischle) 115.

— Bestimmung durch Destillation als Methylester nach Gooch 112 C, Th. Rosenblatt 112 C, Reischle 112.

— Bestimmung durch Zersetzung von abgewogenen Mengen von Natriumkarbonat nach H. Rose, nach Krüfs und Moraht 112 C.

— maßanalytische Bestimmung nach Jolly und Parmentier 114 C, Reischle 114.

— Methoden der quantitativen Bestimmung derselben (A. K. Reischle und G. Krüfs) 111.

— Verhalten gegen Weinsäure (Biot, Landolt) 352 C, (Duve) 353 C, gegen Apfelsäure, Zucker (Pasteur) 352 C, gegen Oxysäuren (Magnanini) 353 C, gegen Citronensäure (Scheibe) 353 C.

Brennstoffbestimmung (H. v. Jüptner) 321 R.

Brom, Nachweis neben Chlor und Jod (F. P. Dunnington, Lyman, F. Kebler, Jos. Torrey) 156 R.

— Verhalten gegen Molybdänoxid (Blomstrand) 240 C.

— Verhalten gegen Molybdänsäure (Smith und Oberholtzer) 240.

— Verhalten gegen Molybdänsäure und Boroxid (Blomstrand) 240 C.

Bromwasserstoff, Darstellung (E. Léger) 154 R.

— Darstellung aus Brom und Anthracen und Reinigung (E. F. Smith und Oberholtzer) 239.

— Verhalten zu Molybdänsäure (Smith und Oberholtzer) 238.

Brushit (A. Gautier) 481 R.

C.

Cadmium, Elektrolytische Trennung von Kupfer 268; Wismut 270 (E. F. Smith und J. Bird Moyer).

— s. u. Legierungen, dreifache.

Cadmiumkarbonat, Zusammensetzung (Lefort, Rose) 62 C.

Cadmiumsulfid, normales (Fordos und Gélis, Muspratt, Rammelsberg, Röhrig, Seubert und Elten) 62.

Cadmiumsulfophosphat (E. Glatzel) 202.

Cäsium, Abscheidung durch Antimontrichlorid (Godeffroy) 345 C.

— Chloridbestimmung als Cäsiumbleitetetrachlorid (H. L. Wells) 341.

— Trennung von Rubidium (H. L. Wells) 344 (O. D. Allen) 345 C.

Cäsium-Arsenobromid, 3CsBr , 2AsBr_3 , Darstellung 452, Analyse 453, Eigenschaften 454, Krystallform 459 (H. L. Wheeler).

Cäsium-Arsenochlorid, 3CsCl , 2AsCl_3 , Darstellung 452, Analyse und Eigenschaften 453, Krystallform 458 (H. L. Wheeler).

Cäsium-Arseniodid, Analyse 452, Darstellung 453, Eigenschaften 454, Krystallform 460 (H. L. Wheeler).

Cäsiumborate (Reischle) 175.

- Cäsiumbromid-Arsentrioxyd (H. L. Wheeler) 456.
- Cäsiumchlorid-Arsentrioxyd (H. L. Wheeler) 455.
- Cäsiumchlorid-Bleitetrachlorid (H. L. Wells) 339.
- Cäsiumjodid-Arsentrioxyd (H. L. Wheeler) 457.
- Cäsiumsalze der monoklinen Reihe von Doppelsulfaten $R_2M(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (A. E. Tutton) 471 R.
- Cäsiumverbindungen, Reindarstellung (H. L. Wells) 344.
- Calcium, Trennung von Eisen (B. Kosmann) 397 R.
- Calciumchloratlauge, Rosafärbung derselben (T. L. Bailey und P. H. Jones) 401 R.
- Calciumfluorid, krystallisiertes, wasserfreies; Gewinnung (C. Poulenc) 472 R.
- Calciumnitrat, wasserfreies, reguläres (J. W. Retgers) 153 R.
- Calciumsulfid, normales (Muspratt, Rammelsberg, Röhrig) 57 C., (Seubert und Elten) 58.
- Calciumsulfat (Annaline), Gewinnung aus Ablagen der Ammoniakfabrikation (H. Schreib) 401 R.
- saures (H. Endemann) 472 R.
- Cerdioxyd, Verhalten gegen Chlorwasserstoffgas bei Gegenwart von Kohle (O. Pettersson) 7.
- Ceriumchlorid (O. Pettersson) 8.
- Chinin, Verbindungen mit Schwefelsäure und Jod (Jørgensen) 442 C.
- Chinolin bei der Analyse komplexer Salze (F. Kehrman) 139, 143.
- Chlor, Bestimmung, maßanalytische (Mohr) 145 C., (C. Friedheim) 145, 148.
- Bestimmung, maßanalytische, nach Mohr: Fehlerquelle (W. Gathorne Young) 478 R.
- Dichte und Molekularvolumen (A. Leduc) 470 R.
- Eigenschaften und Darstellung des flüssigen (J. Friburg) 470 R.
- Chlor, Nachweis neben Brom und Jod (F. P. Dunnington, Lyman F. Kebler, Joseph Torrey) 156 R.
- flüssiges, Einwirkung auf Metallchlorür (A. Classen und B. Zahorski) 100.
- Chlorcalcium, Rolle im Weldonprozesse (G. Lunge) 321 R.
- Chloride, wasserfreie, der seltenen Erdmetalle: Methode der Herstellung (O. Pettersson) 1.
- Chlorjodid, Über die beiden Modifikationen desselben (S. Tanatar) 470 R.
- Chlornatrium, Dissoziation beim Erhitzen bei Gegenwart einer porösen Thonzelle (de Sanderval) 316 R.
- Chlorborate, isomorph dem Borazit, Herstellungsmethode (G. Rousseau und H. Allaire) 476 R.
- Chlorwasser, Verhalten gegen Natriumkarbonat (C. Friedheim) 146.
- Bestimmung neben Cyan- und Sulfocyanwasserstoff (P. L. Jumeau) 477 R.
- Chlorwasserstoff, Dichte und Molekularvolumen (A. Leduc) 470 R.
- Einwirkung auf Molybdänsäure (Debray) 236 C., (Smith und Oberholtzer) 237, (Péchar) 237 C.
- Hydrate (Sp. U. Pichering) 316 R.
- flüssiger, Verdampfungswärme (K. Tsuruta) 469 R.
- Chrom, Bestimmung als Chromsäure (M. A. Perrault) 320 R.
- Bestimmung im Eisen (G. Giorgès) 399 R.
- Bestimmung im Stahl (J. Clark) 399 R.
- Chromochlorid, grünes und violettes, kryoskopisches Verhalten der wässrigen Lösungen (G. Marchetti) 312 R.
- Verhalten zu flüssigem Ammoniak (Odin T. Christensen) 230.
- Chloropurpureo-, direkte Bildung aus violetter Chromchlorid und flüssigem Ammoniak (Odin T. Christensen) 227.
- Luteo-, direkte Bildung aus Chromchlorid und flüssigem Ammoniak (Odin T. Christensen) 230.

Chromfluoride (C. Poulenc) 154 R.
 Chromkarbonate (Parkman, Wallace, Langlois) 78 C.
 Chromoxydkaliumnatriumoxalat (Kehrmann und Pickersgill) 135.
 Chromoxydsalze, Verhalten zu Alkalisulfiten (Berthier) 78 C (Seubert und Elten) 76.
 Chromsulfit, basisches (Seubert und Elten) 76, (Berthier und Danson) 78 C.
 Chromverbindungen, Absorptionsspektren (W. Lapraik) 154 R.
 Citronensäure, Verbindungen mit Borsäure (Scheibe) 353 C.
 Cupri-Cuprosulfit von Chevreul (Karl Seubert und M. Elten) 50.
 Cuprikarbonate, basische, Zusammensetzung 50 C.
 Cuprisulfit, basisches (Karl Seubert und M. Elten) 48.
 — normales. Entstehung nach Millon und Commaille, nach Berthier 48 C.
 Cuproplumbit aus Butte City, Montana (J. T. de Bell) 402 R.
 Cuprosulfophosphat (E. Glatzel) 213.
 Cölestin von Westeregeln (A. Naupert und W. Wense) 323 R.
 Cookeit von Paris und Hebron (S. L. Penfield) 482 R.
 Cyanwasserstoffsäure, Bestimmung neben Sulfocyan- und Chlorwasserstoffsäure (P. L. Jumeau) 477 R.
 — Nachweis (M. Soura Lopes) 477 R.
 — Nachweis neben Ferrocyaniden (H. Autenrieth) 476 R.

D.

Dämpfe, Theoretische Berechnung der Dampfdrucke gesättigter Dämpfe (J. J. v. Laar) 387 R.
 Datolith von Loughboro (L. V. Prisson) 323 R.
 Diamant, Eigenschaften (H. Moissan) 315 R.
 — Herstellung aus Kohlenstoffsilber (K. Chrustschoff) 472 R.

Diamantasche, Analyse (H. Moissan) 315 R.
 Didymchlorid, Verhalten (O. Pettersson) 7.
 Diffusion von Substanzen in Lösungen (Sp. U. Pickering) 386 R.
 Dispersion, Bestimmung (J. H. Gladstone) 468 R.
 Dissoziation, elektrolytische von Salzen; Bestimmung durch Löslichkeitsversuche (Sv. Arrhenius) 151 R.
 Dissoziationswärme s. u. Säuren.
 Doppelhalogenide, sog. und Superoxyde (Douglas Carnegie) 390 R.
 Drehungsvermögen von Flüssigkeiten, Einfluss der Temperatur auf dasselbe (A. Colson) 152 R., (A. Aignan) 384 R.
 Dünensand, niederländischer; Zusammensetzung (J. W. Retgers) 158 R.

E.

Eisen, Abscheidung, quantitative aus Metallsalzlösungen nach J. W. Rothe (A. Ledebur, H. Wedding) 399 R.
 — Bestimmung des Kohlenstoffs (O. Pettersson und Aug. Smett) 305.
 — Bestimmung des Phosphors (A. Carnot) 481 R.
 — Bestimmung des Schwefels (M. L. Payne) 320 R.
 — Bestimmung, jodometrische, in Salzen und Mineralien (E. Nihoul) 319 R.
 — Bestimmung, volumetrische (F. Jean) 478 R.
 — Hall'sches Phänomen in demselben (A. Kundt) 311 R.
 — schmiedbares; Sauerstoffgehalt (M. P. Gladky, A. Ledebur) 157 R.
 — Trennung von Aluminium, Calcium, Mangan, Zink (B. Kosmann) 397 R.
 — Trennung, elektrolytische von Kupfer (E. F. Smith und J. Bird. Moyer) 269.
 — Trennung von Thonerde (H. Bornträger, B. Kosmann) 397 R.
 — s. u. Ferrum.
 — s. u. Magnesium.

Eisenchlorid, Mischkrystalle mit Salmiak (J. L. C. Schröder van der Kolk) 159 R.
— Verhalten zu flüssigem Ammoniak (Odin T. Christensen) 231.
— Zersetzung durch Wasserdampf (G. Rousseau) 154 R.
Eisenchloroborat (G. Rousseau und H. Allaire) 476 R.
Eisenchlorobromid, FeCl_2Br (C. Lenormand) 394 R.
Eisenerze, Phosphorbestimmung (E. D. Campbell) 480 R.
— phosphorhaltige: Schmelzversuche mit denselben (Kjellberg) 400 R.
— titanhaltige: Bestimmung des Phosphorgehaltes (Charl. Baskerville) 480 R.
Eisendisulfid s. u. Schwefelkies.
Eisenoxyd, Bestimmung in Phosphaten (G. Smetham) 157 R.
— geglühtes, Aufschliessung (W. Storch) 320 R.
— magnetisches, Konstitution (W. G. Brown) 394 R.
Eisenoxydlösungen, Reduktion (W. Storch) 320 R.
Eisenoxydulsalze, Verhalten zu Oxalsäure in der Wärme (G. Lemoine) 468 R.
Elemente, Verteilung der spezifischen Gewichte im periodischen System (Ugo Aloisi) 388 R.
— chemische und Verbindungen, gegenseitige Beziehungen der physikalischen und chemischen Eigenschaften (H. Fritz) 469 R.
— periodische Anordnung (P. J. F. Rang) 388 R.
— periodisches System und chemischer Unterricht (L. Meyer) 469 R.
Eruptivgesteine, Zusammensetzung (F. Löwinson-Lessing) 482 R.
Erbinerde, Abscheidung nach Delafontaine 28 C.
Erde, schwarze, s. u. Tschernozem.
Erden, alkalische, s. u. Metalle, leichtflüchtige.

Erden, seltene; Äquivalentgewichtsbestimmung durch Titration der Oxalate mit Kaliumpermanganat (G. Krüfs und Ant. Loose) 161.
— terbinreiche, Verarbeitung mit salzsaurem Anilin (Karl Hofmann und Gerh. Krüfs) 34.
Erdmetalle, seltene; Methode der Herstellung ihrer Chloride (O. Pettersson).

F.

Farbe, Ursprung (W. Ackroyd) 385 R, (W. N. Hartley) 468 R.
Ferrikarbonate (Langlois, Parkman, Wallace) 87 C., Seubert und Elten) 88.
Ferrisalze, Reaktion mit Sulfo cyaniden (J. H. Gladstone, K. M. Vernon) 397 R.
Ferrisulfite (Gélis, Köne, Muspratt) 86 C, (Seubert und Elten) 86.
Ferroaluminium, Bestimmung des Aluminiums (H. von Jüptner) 321 R.
— spezifisches Gewicht (F. W. Hogg) 400 R.
Ferrocyanide, Nachweis neben Cyanwasserstoffsäure (W. Autenrieth) 476 R.
Ferrocyankalium, Verhalten gegen schwache Säuren (W. Autenrieth) 476 R.
— zum Nachweis der Nitrite (C. M. von Deventer) 318 R.
Ferrosulfit (Fordos und Gélis, Koene, Muspratt) 84 C, (Seubert und Elten) 84.
Ferrosulphosphat (E. Glatzel) 196.
Ferroorthit, Konstitution (S. M. Emmens) 323 R.
Ferrosilicium und siliciumhaltige Spiegel, Analyse (F. W. Hogg) 400 R.
Ferrum reductum, Prüfung (G. Vulpius und E. Holdermann) 478 R.
Figuren, elektrische, Erzeugung auf der Oberfläche krystallisierter Körper (P. Jannetaz) 158 R.

Fischguano, Analyse (Mats Weibull) 401 R.

Fluor, Bestimmung in Pflanzenaschen (H. Ost) 322 R.

Fluorit, Brechung von Strahlen mit grosser Wellenlänge in demselben (H. Rubens, B. W. Snow) 385 R.

Flusseisenöfen s. Magnesit.

Flüssigkeiten, Elastizität und Ausdehnbarkeit bis zu sehr hohen Drucken (C. J. Amagat) 468 R.

Fluoreszenz (W. N. Hartley) 468 R.

G.

Gadoliniterde, Molekulargewicht (A. E. Nordenskjöld) 154 R.

Gase, Brennwerth (H. L. Payne) 480 R.

— Molekularbewegung, innere, derselben im Verhältnis zu den Energien der fortschreitenden Bewegung der Moleküle (H. Cornelius) 151 R.

— Fortschreiten der Explosion in denselben (Harald B. Dixon) 389 R.

Gasgemische, Explosionstemperatur (Viktor Meyer) 310 R.

Gefrierpunktserniedrigungen, Bestimmung (E. H. Loomis) 312 R.

Gesteine, vulkanische aus Goughs Island (L. V. Pirsson) 482 R.

Glas, Verringerung des Ausdehnungskoeffizienten (L. C. Baudin) 479 R.

Glaubersalz, Bildung in den Kalibergwerken von Kalusz (R. Zaloziecki) 482 R.

Glaukonit aus Hanover County, Virginia (M. B. Corse und Chas. Baskerville) 402 R.

Gleichgewichte, chemische (St. Bugarszky) 468 R.

— cyclische (M. Wildermann) 151 R.

Gold, Anlage zur technischen Fällung mittelst schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff (W. Langhuth) 320 R.

— Bestimmung in Antimon und Wismut (E. A. Smith) 401 R.

— Bestimmung in Münzgold: Grenze der Genauigkeit (T. K. Rose) 476 R.

Gold, Doppelhalogenverbindungen (Krüfs und Schmidt) 155 R.

— in quecksilberhaltigen Krystallen (Th. Wilm) 325, Darstellung 326, Krystallform (E. Fedoroff) 329.

— krystallisiertes (Hessenberg, G. vom Rath) 331 C.

— Lösung in Kaliumcyanid (R. L. Maclaurin) 477 R.

— neue Form desselben (Th. Wilm) 476 R.

— palladiumhaltiges vom Kaukasus (Th. Wilm) 300.

— Schmelzen im Laboratorium in Tomsk 480 R.

— schwarze Modifikation, aus Natriumgoldamalgam durch Zersetzen mit Wasser (Th. Wilm) 333.

— Verflüchtigung (T. K. Rose) 476 R.

— Verhalten gegen Ätzkali und -natron (W. Dittmar und D. Prentice) 396 R.

— Verhalten gegen Natriumamalgam, gegen Quecksilber (Th. Wilm) 325.

Granat, pyrenäischer (E. Jannetaz) 482 R.

Graphit (H. Moissan) 315 R, (W. Luzi) 314 R.

Graphitid (W. Luzi) 314 R.

H.

Hämatit von Mexiko (Whitman Cross) 323 R.

Halogene, Verhalten gegen Kohle (W. G. Mixter) 473 R.

Holmiumchlorid (O. Pettersson) 7.

Holzkohle, nasse und trockene, ultraviolette Linienspektrum (J. M. Eder und E. Valenta) 311 R.

Hydrazin (Th. Curtius) 313 R.

Hydrolyse in wässrigen Salzlösungen (John Shields) 467 R.

I.

Iridiumbisulfid, Darstellung (M. Antony) 395 R.

Iridiumchlorid s. u. Kalium und Lithium.

J.

- Jod, Bestimmung in Halogensalzen durch Arsensäure (F. A. Gooch und P. E. Browning) 178.
 — Bestimmung des gebundenen mittelst Arsensäure (F. A. Gooch und P. E. Browning) 398 R.
 — Gewinnung in Nord-Chili (J. Buchanan) 321 R.
 — Nachweis neben Chlor und Brom (F. P. Dunnington, Lyman F. Kebler, Joseph Torray) 156 R.
 — Verhalten gegen Thiosulfat in alkalischer Lösung (C. Friedheim) 148, (Topf) 149 C.
 Jodchinin, zur Prüfung auf saure Reaktion (M. Carey Lea) 448.
 Jodlösung, normale, Darstellung (H. L. Payne) 319 R.
 Jodsäure, gasvolumetrische Bestimmung mittelst Jodkalium, Wasserstoff-superoxyd und Säuren (H. Kux) 398 R.
 Jonen, Thermochemie derselben (W. Ostwald) 385 R.

K.

- Kalamin, elektrischer aus Wythe County, Virginia (Arch. Jones) 402 R.
 Kalihydrat, Verhalten gegen Gold und Silber (W. Dittmar und D. Prentice) 396 R.
 Kalium-Astrakanit ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 + 4\text{aq}$) (J. R. van der Heide) 316 R.
 Kaliumbleibromid, $\text{K}_3\text{Pb}_2\text{B}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (H. L. Wells) 349.
 Kaliumbleijodid, $\text{K}_3\text{Pb}_2\text{J}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (H. L. Wells) 347.
 Kaliumcalciumphosphormolybdat (C. Friedheim) 293.
 Kaliumchlorid-Bleitetrachlorid (H. L. Wells) 338.
 Kaliumchromchlorid, Verhalten zu flüssigem Ammoniak (Odin T. Christensen) 231.
 Kaliumdimolybdändioxyd (A. Rosenheim) 308.
 Kaliumdimolybdänmonoxyd (A. Rosenheim) 366.

- Kalium, Doppelhalogenide mit Blei (Ch. H. Herty) 393 R.
 Kaliumjodid-Arsentrioxyd (H. L. Wheeler) 457.
 Kaliumjodid, Einwirkung auf Merkurammoniumsälze (E. Balestra) 153 R.
 Kalium - Iridiumchlorid, Verhalten der Lösung gegen Schwefelwasserstoff (M. Antony) 395 R.
 Kaliumkobaltonatriumoxalat (Kehrmann und Pickersgill) 136.
 Kaliumkryolith, Darstellung (A. Duboin) 482 R.
 Kaliumlithiumsulfat: Cirkulärpolarisation in Krystallen desselben (G. Wulff) 159 R.
 Kaliummonomolybdänmonoxyd (A. Rosenheim) 365.
 Kaliummonowolframmonoxyd (A. Rosenheim) 358.
 Kaliumnatriumferrioxalat (Kehrmann und Pickersgill) 134.
 Kaliumnephelin, Darstellung (A. Duboin) 482 R.
 Kaliumpermanganat, Haltbarkeit tirierter Lösungen (R. Grützner) 478 R.
 — Verhalten gegen Schwefelsäure (F. A. Gooch und E. W. Danner) 319 R.
 — Zersetzungsgeschwindigkeit beim Erhitzen (A. Potilitzin und A. Lewtschenko) 476 R.
 Kaliumphosphormolybdate, gelbe, Bildung und Zusammensetzung (Debray, Finkener, Gibbs, Rammelsberg) 277 C, Verhalten gegen Kaliumhydroxyd (Debray, Rammelsberg) 284 C.
 — weisse (Debray, Rammelsberg) 278 C, 279 C.
 Kaliumplatinchlorid, Reduktion (H. Bornträger) 397, (E. W. Hilgard) 397 R.
 Kaliumsalze der monoklinen Reihe von Doppelsulfaten $\text{R}_2\text{M}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{aq}$ (A. E. Tutton) 471 R.
 Kaliumtetrachromate (G. Wyrouboff) 317 R.

- Kaliumvanadatoxalat** (A. Rosenheim) 369.
- Kalk, Trennung von Zink** (George C. Stone) 155 R.
- Kalkborat** (le Chatelier, Ditte) 168 C.
- Kalksteine von Maine** (Franklin C. Robinson) 323 R.
- Kieselsäure, Verflüchtigung und Reduktion durch Kohlenstoff** (H. Moissan, P. Schützenberger) 473 R.
- Knochenmehl, Analyse**, (Mats Weibull) 401 R.
- Kobalt, Atomgewicht**: (Winkler) 10, (Rothoff, Schneider, von Sommaruga, Alibegoff und Krüfs, Zimmermann, Meyer und Seubert, Mendelejeff) 10 C, (Clarke, Krüfs und Schmidt) 11 C.
- Atomgewicht durch fraktioniertes Lösen des Sesquioxides mit Ammoniak (H. Remmler) 14 C.
 - Atomgewichtsbestimmung durch Umsetzen des Metalls mit neutralem Silbersulfat (Cl. Winkler) 463.
 - Hall'sches Phänomen in demselben (A. Kundt) 311 R.
 - Löslichkeit in Wasser (Krüfs und Schmidt) 12 C, (Cl. Winkler) 12.
 - Trennung von Nickel mittelst Nitroso- β -naphtol (G. von Knorre) 397 R.
 - Trennung, elektrolytische, von Wismut (E. F. Smith und J. Bird Moyer) 272.
 - Trennung, elektrolytische, von Kupfer 269; Wismut (E. F. Smith und J. Bird Moyer) 271.
 - Verhalten gegen Natriumgoldchlorid (Winkler) 11 C, (Krüfs und Schmidt) 11 C, 12 C.
 - Zerlegbarkeit (Fleitmann, L. L. de Koninck) 15 C, (Cl. Winkler) 10.
- Kobaltchlorid, Reindarstellung** 20, Bestimmung des Chlorgehaltes (Cl. Winkler) 23.
- Kobaltphosphormolybdat-Ammoniak** (Gibbs) 277 C, (Jörgensen) 278 C.
- Kobaltokarbonate, basische** (Beetz, Rose, Setterberg, Winkelblech) 90 C.
- Kobaltosulfit, basisches** (Seubert und Elten) 89.
- normales (Muspratt, Rammelsberg, Röhrig) 88.
- Kohle, Bestimmung des Phosphorgehaltes** (Fr. L. Crobaugh) 480 R.
- Bestimmung des Schwefels (Jos. A. Handy) 321 R.
 - Verhalten gegen Halogene, Schwefel, Stickstoff und Sauerstoff (W. G. Mixer) 473 R.
 - Vorgänge bei der Verbrennung in Luft (R. Ernst) 393 R.
- Kohleneisenlegierungen, Kohlenstoffgehalt und Aluminium** (F. W. Hogg) 400 R.
- Kohlensäure, Einwirkung auf Alkalialuminate** (A. Ditte) 392 R.
- Kohlenstoff, elementarer; Linienspektrum** (J. M. Eder und E. Valenta) 311 R.
- Bestimmung in Eisen und Stahl (Otto Pettersson und Aug. Smett) 305.
 - Bestimmung in Metallen, neue Methode (P. Rucktäschel) 473.
 - spezifische Wärme (Daubrée) 472 R.
- Kohlenmetalle** (P. Rucktäschel) 473 R.
- Kohlenstoffsilber zur Darstellung des Diamanten** (K. Chrustschoff) 472 R.
- Kokes, Bestimmung des Phosphorgehaltes** (Fr. L. Crobaugh) 480 R.
- Bestimmung des Schwefels (Jos. O. Handy) 321 R.
- Krystallwasser s. u. Salze.**
- Kupfer, Bestimmung** (F. Jean) 479 R.
- Bestimmung, elektrolytische, bei Gegenwart von Antimon (W. Hampe) 396 R.
 - Bestimmung, volumetrische, (F. Jean) 478 R.
 - Krystallisiertes (G. Rose) 331 C.
 - Trennung von Wismut (Alex. Clafsén) 234.
 - Trennung, elektrolytische, von Antimon (Clafsén, Wrightson, Smith und Wallace) 273.

Kupfer, Trennung, elektrolytische, von Cadmium 268, Eisen und Zink 269, Zink 269; Zink, Kobalt und Nickel (E. F. Smith und J. Bird Moyer) 269.
 — Verhalten zu Salpetersäure (Paul C. Freer und Geo O. Highley) 391 R.
 Kupfercyanid, Verbindungen mit Alkalicyaniden (E. Fleurens) 155 R.
 Kupferoxybromid, 3CuO , CuBr_2 , $3\text{H}_2\text{O}$, analog dem Atakamit (J. Depont und H. Jansen) 395 R.
 Kupferoxydsalze, Reaktion (E. Lenoble) 317 R.
 Kupfersulfopyrophosphat (Berzelius) 186 C.

L.

Legierungen, Dreifache, die Zink mit Blei (oder Wismut) und Cadmium (oder Antimon) enthalten (C. R. Adler, Wright) 472 R.
 Leucit, Darstellung (A. Duboin) 482 R.
 Leucitvorkommen bei Hamburg, New Jersey (J. F. Kemp) 402 R.
 Lithiumborat (Arfverdson, Bloxam, Filsinger, Gmelin) 169 C, (Reischle) 169.
 Lithium-Iridiumchlorid, Darstellung (M. Antony) 395 R.
 Lithiumnitrat, Magnetische Rotation von Lösungen desselben (W. H. Perkin) 385 R.
 Löslichkeit fester Körper in Abhängigkeit von der Schmelztemperatur desselben (Iw. Schröder) 385 R.
 Lösungen, Abweichungen von den Gasgesetzen derselben (St. J. Thugutt) 310 C.
 — Binnendrucke in denselben (G. Tammann) 469 R.
 — Hydrattheorie derselben (Verbindungen von Alkylaminen und Ammoniak mit Wasser) (Sp. U. Pickering) 386 R.
 — Modifikation des Raoult'schen Gesetzes vom Dampfdruck derselben (G. Guilelmo) 468 R.
 — Stöchiometrie derselben (G. Jäger) 467 R.

Lösungen, übersättigte; Bedingungen ihrer Bildung (A. L. Potilitzin) 384 R.
 — Verhalten beim Durchgang durch Kapillaren (M. J. Goldstein) 384 R.
 — von Salzen, Bestimmung des Gefrierpunktes in starker Verdünnung (H. C. Jones) 386 R.
 Lösungsmittel, Beteiligung an chemischen Reaktionen (W. Nernst) 151 R.
 — zwei, osmotischer Druck in der Mischung solcher, 151 R.
 Lötrohranalyse, erste Anfänge (John Landauer) 318 R.
 Luft, Löslichkeit in Seewasser (A. E. Richardson) 389 R.

M.

Magnetisierung, Elektrotechnische Wirkungen derselben (G. O. Squier) 468 R.
 Mangan, Bestimmung (F. Jean) 479 R.
 — Bestimmung, Technische (A. H. Low) 320 R.
 — Darstellung nach Greene-Wahl (F. Lynwood Garrison) 400 R.
 — Flüchtigkeit (S. Jordan) 393 R.
 — Gewinnung, Technische, neuer Prozents (Wm. H. Greene und Wm. H. Wahl) 157 R.
 — Trennung von Eisen (B. Kosmann) 397 R.
 Manganlegierungen, Kohlenstoffhaltige, Darstellung nach Greene-Wahl (F. Lynwood Garrison) 400 R.
 Manganoborat, Konstitution und Eigenschaften (W. N. Hartley) 394 R.
 Manganokarbonat, Basisches (H. Rose) 81 C.
 Manganosulfat, Hydrate (C. E. Linebarger) 394 R.
 Manganosulfit, Basisches (Seubert und Elten) 83.
 — Normales (Gorgeu, John, Muspratt, Rammelsberg, Röhrig, Wächter) 81 C, (Seubert und Elten) 82.
 Manganosulfophosphat (E. Glatzel) 192.

- Magnesia**, Trennung von Zink (George C. Stone) 155 R.
- Magnetit**, Bedeutung für basische Ausfütterung von Flußeisenöfen (K. Wedding) 321 R.
- Magnesiumborat** (Ebelmen, Le Chatellier) 167 C.
- Magnesiumkarbonate**, Basische, 57 C.
- Magnesiumnatriumkarbonat** aus dem Ammoniaksodaprozess (J. D. Pennock) 321 R.
- Magnesiumpyrophosphat**, Prüfung auf Reinheit (Tollens) 251 C.
- Magnesiumstickstoff**, Darstellung (S. Paschkowczyk) 153 R.
- Magnesiumsulfid**, Normales (Fourquoi und Vauquelin, Muspratt, Rammelsberg, Röhrig) 54 C, (Seubert und Elten) 55, basisches (Seubert und Elten) 56.
- Magnesiumsulfoborit** von Westergeln (A. Naupert und W. Wense) 323 R.
- Magnesium-Zink-Eisen** (H. N. Warren) 400 R.
- Marmor**, zu Bildsäulen, aus Rutland, Vermont. Zusammensetzung (J. T. de Bell) 402 R.
- Martit** von Mexiko (Whitmann Crofs) 323 R.
- Melanostibian** von Sjögrufvan (L. J. Igelström) 159 R.
- Mercurikarbonate**, Basische (Setterberg, Millon) 64 C.
- Mercurisulfid** (Péan de St. Gilles) 64 C, Doppelsalz mit Natriumsulfid (K. Seubert und Elten) 65.
- Mercurisulfophosphat** (E. Glatzel) 217.
- Merкуроammoniumsalze**, Neue: Aus Quecksilberoxyd und Ammonacetat und -tartrat und aus Quecksilberacetat und -tartrat mit Ammoniak (E. Balestra) 153 R.
- Verhalten zu Kaliumjodid und Natriumhyposulfid (E. Balestra) 153 R.
- Merкуроkarbonat**, Normales (Setterberg) 64 C.
- Merkurolsulfid**, Saures (Rammelsberg) 64 C.
- Messing**, Einfluss der Temperatur auf mechanische Eigenschaften und Struktur (G. Charpy) 479 R.
- Metallchloride**, Verhalten gegen flüssiges Chlor (A. Claisen und B. Zahorski) 100.
- Verhalten zu Phosphorpentasulfid (E. Glatzel) 188.
- Metalle**, Leicht flüchtige; Beobachtungsmethode für die Spektren derselben und deren Salze und Trennung deren Spektren von denen der alkalischen Erden (W. N. Hartley) 399 R.
- Leitung der Elektrizität durch dieselben (W. Ostwald) 385 R.
- Metallfällungen**, Elektrolytische, aus weinsaure Lösung (Smith und Muhr) 273.
- Metallsulfide**, Verhalten zu Phosphorpentasulfid (E. Glatzel) 188.
- Metallsulfite**, Basische (Karl Seubert und M. Elten) 44.
- Meteoreisen** von Augustinowka (St. Meunier) 482 R.
- Meteorit** von Cañon Diablo (C. Friedel) 158 R, (H. Moissan) 157 R.
- von Grofs-Liebenthal (P. Melikoff und Ch. Schwalbe) 323 R, 401 R.
- von Invercargill (G. H. F. Ulrich) 482 R.
- von Makariwa, Neu Seeland (C. H. F. Ulrich) 402 R.
- von Winnebago, Strukturlinien derselben und anderer Meteoriten (H. A. Newton) 158 R.
- Mineralien** von York Haven (C. H. Ehrenfeld) 481 R.
- Mineralwasser-Fabrikation** (W. Zinkeisen) 401 R.
- Minervit** (A. Gautier) 481 R.
- Molekularkraft**, Gesetze derselben (W. Sutherland) 468 R.
- Molekular-Refraktion**, Bestimmung (J. H. Gladstone) 468 R.
- Molekular-Volumen**, Beziehung zur Farbe (W. Ackroyd) 385 R.

Moleküle, Verhältnis der Energien der fortschreitenden Bewegung derselben und der inneren Molekularbewegung der Gase (H. Cornelius) 151 R.

Molybdän, Herstellung im elektrischen Ofen (H. Moissan) 474 R.

Molybdänhydroxychlorid, Bildung aus Molybdänsäure und gasförmiger Salzsäure (Debray) 236 C.

Molybdänoxybromide (Smith und Oberholtzer, Blomstrand) 240.

Molybdänoxychloride (Püttbach) 245 C.

Molybdänoxyd, aus Molybdänsäure und Jodwasserstoffsäure (Smith und Oberholtzer) 243.

Molybdänoxyfluorid (Smith und Oberholtzer) 244, (Schultze) 245 C.

Molybdänsäure, als Farbenreagenz auf aromatische Oxykörper 354 C.
— Einwirkung auf Oxalsäure 361, neutrale Oxalate 363, saure Oxalate 367 (A. Rosenheim).
— Verhalten gegen Brom (Smith und Oberholtzer) 240.
— Verhalten gegen gasförmige Bromwasserstoffsäure 238, gegen Fluorwasserstoffsäure 244, gegen gasförmige Jodwasserstoffsäure (E. F. Smith und V. Oberholtzer) 242.
— Verhalten gegen organische Säuren (Berzelius) 354 C, (Rosenheim) 355 ff.: gegen Oxalsäure 357, neutrales Kaliumoxalat 358, Ammonium- und Natriumoxalat 360, gegen saure Oxalate 360.
— Verhalten zu Phosphorsäure s. u. Phosphorsäure, zu Kaliumphosphaten (C. Friedheim) 285, zu Natriumphosphaten (C. Friedheim) 293.
— Verhalten gegen Salzsäure (Debray) 236 C, (Smith und Oberholtzer) 237, (Péchar) 237 C.

Molybdänylchlorid (Mo_2Cl_2) Darstellung (Smith und Lenher) 375, (Schulze) 375 C.
— Verhalten gegen Ammoniakgas (E. F. Smith und Victor Lenher) 174.

Molybdate, Verhalten gegen organische Säuren (Gernez) 352 C.

Moorboden, Phosphorgehalt (M. Schmöger) 322 R.

N.

Natriumamalgam, Verhalten gegen Gold (Th. Wilm) 325.

Natriumbikarbonat in Wässern der Steinkohlenbergwerke (L. de Koninck) 321 R.

Natriumgoldchlorid, Verhalten gegen Nickel und Kobalt (Winkler) 11 C, (Krüfs und Schmidt) 11 C, 12 C.

Natriumhyposulfit, Einwirkung auf Merkuroammonium-Salze (E. Balestra) 153 R.

Natriummonowolframmonoxalat (A. Rosenheim) 360.

Natriumphosphormolybdate, gelbe (Finkener, Hundeshagen) 277 C.
— weißes (Debray) 279 C.

Natriumplatincyannür, Darstellung, Verhalten zu Chlor (Th. Wilm) 298.

Natriumsulfat, Magnetische Rotation von Lösungen desselben (W. H. Perkin) 385 R.

Natriumwolframat, Molybdängehalt (Friedheim) 237 C.

Natronhydrat, Verhalten gegen Gold und Silber (W. Dittmar und D. Prentice) 396 R.

Nickel, Atomgewicht (Winkler) 10, (Rothoff, Schneider, von Sommaruga, Alibegoff und Krüfs, Zimmermann, Meyer und Seubert, Mendelejeff) 10 C, (Clarke, Krüfs und Schmidt) 11 C.
— Atomgewicht durch fraktioniertes Fällen der Salzlösung bestimmt 13 C, durch Überführung in Tetrakarbonyl (Krüfs und Schmidt) 14 C, (A. Winkler) 16.
— Flüchtigkeit beim Erhitzen des Chlorids im Wasserstoffstrom (P. Schützenberger, W. Spring) 18 C.
— Hall'sches Phänomen in demselben (A. Kundt) 311 R.

Nickel, Löslichkeit in Wasser (Krüfs und Schmidt) 12 C, (Cl. Winkler) 12, 15 C.

— Monographie 400 R.

— Trennung, Elektrolytische, von Wismut (E. F. Smith und J. Bird Moyer) 270, 271.

— Trennung von Kobalt mittelst Nitroso- β -naphthol (G. v. Knorre) 397 R.

— Verhalten gegen Natriumgoldchlorid (Winkler) 11 C, Krüfs und Schmidt) 11 C, 12 C.

— Zerlegbarkeit (Cl. Winkler) 10, (Fleitmann, L. de Koninck) 15 C.

Nickelchlorid, Reindarstellung 21, Bestimmung des Chlorgehaltes (A. Winkler) 23.

Nickelkarbonate, Basische (Berthier, Setterberg) 92 C.

Nickelorthit, Konstitution (J. H. Emmens) 321 R.

Nickelsulfit, Basisches (Seubert und Elten) 91.

— Normales (Fordos und Gélis, Muspratt, Rammelsberg, Röhrig) 90 C.

Nickelsulfophosphat (E. Glatzel) 200.

Niederschlagsmembranen, Permeabilität (J. H. Meerburg) 384 R.

Nitrate s. u. Stickstoff.

Nitrite, Gasometrische Bestimmung mittelst der Schöfferschen Reaktion (Ch. M. van Deventer) 319 R.

— Verhalten gegen Ferrocyankalium und Essigsäure (Ch. M. v. Deventer) 318 R.

Nitrokupfer (Cu_2NO_2) (P. Sabatier und J. B. Senderens) 395 R.

Nitroso- β -naphthol, Verwendung in der quantitativen Analyse, bes. zur Trennung von Nickel und Kobalt (G. v. Knorre) 397 R.

Nosean-Hauyngruppe, Neues Mineral (A. Ossan) 481 R.

O.

Oxalate, Neutrale, Verhalten gegen Wolframsäure 358, Molybdänsäure 363, Vanadinsäure (A. Rosenheim) 368.

Z. anorg. Chem. IV.

Oxalate, saure, Verhalten gegen Wolframsäure 360, Molybdänsäure 367, Vanadinsäure (A. Rosenheim) 359.

Oxalmolybdänsäure (Péchar) 361 C, (A. Rosenheim) 362.

Oxalsäure, Verbindungen mit Aluminiumoxyd (Collin), mit Antimontrioxyd (Souhay und Lenssen, N. Svenssen), mit arseniger Säure (Souhay und Lenssen), mit Platinbioxyd (Söderbaum) 353 C.

— Verhalten gegen Wolframsäure 357, gegen Molybdänsäure (A. Rosenheim) 361.

— Zersetzung durch Eisenoxydsalze in der Wärme (G. Lemoine) 468 R.

Oxyde, Magnetische, Konstitution (Stephen H. Emmens) 317 R.

P.

Palladium, Vorkommen im goldhaltigen Sande bei Batum (Th. Willm) 476 R.

Palladiumsulfid, PdS (Berzelius, Fellenberg, Vauquelin) 247 C.

Palladiumsulfide (P. Petrenko-Kritschenko) 247.

— Verhalten gegen Wasserstoff (Schneider) 247 C.

Paranthin aus Clay County, N. Carolina (W. N. Berkeley) 402 R.

Permeabilität von Niederschlagsmembranen (J. H. Meerburg) 384 R.

Permolybdänsäure (E. Péchar) 317 R.

Permolybdate (E. Péchar) 317 R.

Pflanzenaschen, Bestimmung des Fluorgehaltes (H. Ost) 322 R.

Phenazit von Saint-Christophe (Des Cloiseaux) 487 R.

Phenylsulfophosphat (F. Schwarze) 187 C.

Phosgen, Schmelzpunkt (E. Haase) 474 R.

Phosphate animalischen Ursprungs im Gestein (A. Gautier) 481 R.

— Bestimmung von Eisenoxyd und Thonerde (G. Smetham) 157 R.

Phosphate, Verhalten zu molybdänsaurem Ammon (Gmelin, Rose, Svanberg und Struve, Sonnenschein) 273 C.

— Vorkommen in Nebraska (Elton Falmer) 401 R.

Phosphatindustrie (L. Lindet) 487 R.

Phosphor, Bestimmung bei Gegenwart von Arsen (E. de Campbell) 480 R.

— Bestimmung in Ackererden (A. Carnot) 481 R.

— Bestimmung in Eisen und Stahl (A. Carnot) 481 R.

— Bestimmung in Kohle und Koaks (Frank L. Crobaugh) 480 R.

— Bestimmung im Stahl (C. B. Dudley und F. N. Pease) 400 R.

— Bestimmung in titanhaltigen Erzen (Ch. Baskerville) 480 R.

— Bestimmungen mittelst Schüttelmaschine (H. Wdowiszewski) 400 R.

— im Moorboden (M. Schmöger) 322 R.

— roter (Muthmann) 303, (Troost und Hautefeuille) 304 C.

Phosphorite, neuer Typus (A. Gautier) 481 R.

Phosphorluteowolframsäure mit 18 Mol. WO_3 138, Verhalten gegen Alkalikarbonate 139, Zusammensetzung 139, Verhalten des Ammoniumsalzes gegen Ammonkarbonat 141, des Kaliumsalzes gegen Kaliumkarbonat (F. Kehrmann) 142.

Phosphormolybdänsäure, Darstellung (Debray, Finkener, Gibbs) 278 C, Verhalten gegen Wasser etc. 280, Konstitution (Michaelis) 279 C

Phosphormolybdate des Kaliums (C. Friedheim) 286 ff.

— des Natriums (C. Friedheim) 293 ff.

Phosphorpentasulfid, Verhalten zu Metallchloriden und -sulfiden (E. Glatzel) 188.

Phosphorsäure, Berechnung mittelst Tabelle (F. Scheiding) 400 R.

— Bestimmung (A. Villiers u. Fr. Berg) 480 R.

Phosphorsäure, Bestimmung (Peitzsch, Rohn und Wagner, Abesser, Jani und Märcker) 257 C.

— Bestimmung als Magnesiumphosphat nach der Molybdänmethode (Hugo Neubauer) 251.

— im Beryll (Frankl. C. Robinson) 323 R.

— Verhalten zu Molybdänsäure (Berzelius) 275 C, Finkener, Gibbs) 278 C.

Phosphorsäureanhydrid, Darstellung frei von niederen Oxyden des Phosphors (W. A. Shenstone und C. R. Beck) 471 R.

Phosphorwolframate mit 17 Mol. $\text{WO}_3 : 5\text{R}_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5, 17\text{WO}_3$ (F. Kehrmann) 141.

Platinoxyd, Verbindungen mit Oxalsäure (Söderbaum) 353 C.

Poudrette, Analyse (Mats Weibull) 401 R.

Pyrorthit, Konstitution (S. H. Emmens) 323 R.

Pyroxengruppe, Mineralien derselben (A. Schmidt) 481 R.

Q.

Quarz, Cirkularpolarisation bei niedrigen Temperaturen (Ch. Soret und Ch. Eug. Guye) 311 R.

Quecksilber, dessen abnorme elektromotorische Kräfte (H. Brandenburg) 385 R.

— Bestimmung, volumetrische, mittelst Zinnchlorürs (M. Laborde) 398 R.

— Einatomigkeit des Dampfes (H. Cornelius, J. J. van Laar) 468 R.

— Trennung, Elektrolytische, von Wismut (Claisen) 96 C, (E. F. Smith und J. Bird Moyer) 96.

— — — von Blei 267, von Blei und Wismut (E. F. Smith und J. Bird Moyer) 268.

— Verhalten gegen Gold (Th. Wilm) 325.

R.

Roheisen, Siliciumbestimmung (H. Rubricius) 400 R.

- Rubidium, Reindarstellung (H. L. Wells) 344.
 — Trennung von Cäsium (K. L. Wells) 344 (O. D. Allen) 345 C.
 Rubidiumarsenchlorid, 3RbCl , 2AsCl_3 , Darstellung 452, Analyse, Eigenschaften 453, Krystallform (H. L. Wheeler) 459.
 Rubidiumarsenbromid, 3RbBr , 2AsBr_3 , Darstellung 452, Analyse 453, Eigenschaften 454, Krystallform (H. L. Wheeler) 460.
 Rubidiumarsenjodid, Analyse 452, Darstellung 453, Eigenschaften 454, Krystallform (H. L. Wheeler) 460.
 Rubidiumbleibromide, $2\text{Rb}_2\text{PbBr}_4$, H_2O , RbPb_2Br_3 (H. L. Wells) 129.
 Rubidiumbleichlorid, $2\text{Rb}_2\text{PbCl}_4$, H_2O ; RbPb_2Cl_3 (K. L. Wells) 128.
 Rubidiumbleijodid, RbPbJ_3 , $2\text{H}_2\text{O}$ (H. A. Wells) 129.
 Rubidiumborat (Reisig) 173 C, (Reischle) 173.
 Rubidiumbromid-Arsentrioxyd (H. L. Wheeler) 456.

S.

- Salinen, Bosnische (A. Rücker) 480 R.
 Salpeter, Gewinnung in Nord-Chili (J. Buchanan) 321 R.
 Salpetersäure, Hydrate mit 3 und 1 Mol. Wasser (Sp. U. Pickering) 471 R.
 — Magnetische Rotation (W. H. Perkin) 385 R.
 — Verhalten zu Kupfer (Paul C. Freer und Geo. O. Higley) 391 R.
 — s. u. Stickstoff.
 Salz als Wärmeersatz (C. Ochsenius) 402 R.
 Salze: Bestimmung des spezifischen Gewichts von in Wasser löslichen Salzen III (F. W. Retgers) 152 R.
 — Dissoziation in ihre Ionen durch Krystallwasser (C. E. Linebarger) 386 R.
 — saure, Wasserstoffabspaltung bei denselben (A. A. Noyes) 386 R.
 — s. u. Dissoziation.

- Salzlösungen, Gleichgewichtszustände mit festen Phasen (G. van Rijn van Alkemade) 151 R.
 — Labile Gleichgewichtszustände derselben (Ad. Blümcke) 468 R.
 — Isothermenfläche (Ad. Blümcke) 152 R.
 — Sehr verdünnte, Bestimmung des Gefrierpunktes (Harry C. Jones) 312 R.
 — Untersuchungen über dieselben (C. Charpy) 468 R.
 — s. u. Hydrolyse.
 Samarium, Spektroskopische Untersuchung (Lecoq de Boisbaudran) 316 R.
 — Untersuchungen von Lecoq de Boisbaudran, 393 R.
 Säuren, komplexe; Zur Geschichte derselben (F. Kehrmann) 465.
 Säuren, Dissoziationswärme (E. Petersen) 151 R.
 — organische; gasvolumetrische Bestimmung mittelst Kaliumjodid, -jodat und Wasserstoffsuperoxyd (H. Kux) 395 R.
 Sauerstoff, gelöst; Bestimmung nach Schützenberger (Augustus H. Gill) 156 R.
 — langsame Abgabe desselben aus Wasser (Aug. H. Gill) 156 R.
 Sauerstoff im schiedbaren Eisen (M. P. Gladky, A. Ledebur) 157 R.
 — magnetische Eigenschaften (Dewar) 389 R.
 — Verhalten gegen Kohle (W. G. Mixter) 473 R.
 — Verbindung mit Wasserstoff (H. N. Warren) 389 R.
 Sauerstofflösungen, Übersättigung derselben in Wasser (C. A. Seyler) 389 R.
 Scheelit, Molybdängehalt (Traube) 237 C.
 Schlacken, Krystallisierte von Raibl (P. P. Heberdey) 481 R.
 Schlackenreinigung (C. A. Hering) 480 R.
 Schmelzpunkte der Verbindungen, beeinflusst durch Ersatz des Sauer-

- stoffs durch Schwefel in denselben (A. G. Earp) 470 R.
- Schmelztemperatur in Beziehung zur Löslichkeit fester Körper (Iw. Schröder) 385 R.
- Schwefel, Bestimmung im Eisen (H. L. Payne) 320 R.
- Bestimmung in Kohle und Coakes (Jos. A. Handy) 321 R.
- mikrochemischer Nachweis (F. Emich) 396 R.
- Spektrum desselben (Jos. Sweetman) 385 R.
- Verhalten gegen Kohle (W. G. Mixer) 473 R.
- Schwefelchlorür, Schmelzpunkt (F. Haase) 474 R.
- Schwefelkies, Bildung aus Phosphor-pentasulfid und Eisenchlorid (E. Glatzel) 198.
- Schwefelmetalle. Analytische Behandlung der durch Schwefelwasserstoff in saurer Lösung gefällten — bei Übungsanalysen (M. Antony und E. Niccoli) 398 R.
- Schwefelregeneration, Verfahren nach Chance-Claus, Behandlung der hierbei nicht verwerteten Gase (J. Kynaston) 401 R.
- Schwefelsäure, Brechungsindices und magnetische Rotation von — lösungen (Sp. U. Pickering) 385 R.
- Gefrierpunkte bei verschiedenen Konzentrationen und der Schwefelgehalt der gefrorenen und ungefrorenen Teile (J. Thilo) 386 R.
- Magnetische Rotation (W. H. Perkin) 385 R.
- Verfahren und Apparate für Konzentration derselben (Gerber), Konzentration (A. und P. Buisine) 479 R.
- Verhalten gegen Kaliumpermanganat (F. A. Gooch und E. W. Danner) 319 R.
- Freie, Nachweis mit Jodchinin (M. Carey Lea) 443.
- Schwefelsäureamid (W. Traube) 313 R.
- Schwefelsäureimid (W. Traube) 313 R.
- Schwefelwasserstoff, Verhalten gegen Kalium-Iridiumchloridlösungen (M. Antony) 395 R.
- Seewasser, Lösungsvermögen für Luft (A. E. Richardson) 389 R.
- Selen, Doppelsalze der selenigen Säure mit Chloriden und Bromiden (W. Muthmann und J. Schäfer) 475 R.
- Siedepunkt, Bestimmung nach Beckmann (Giulio Baroni) 312 R.
- Siedepunkte der Verbindungen, beeinflusst durch Ersatz des Sauerstoffs durch Schwefel in denselben (A. G. Earp) 469 R.
- Silber, Bestimmung in Antimon und Wismut (E. A. Smith) 401 R.
- Trennung von Blei durch Elektrolyse (E. F. Smith und J. Bird Moyer) 268.
- Verhalten gegen Ätzkali und -natron (W. Dittmar und D. Prentice) 396 R.
- Silberchloracetat, Zersetzung im Lichte der Ostwaldschen Affinitätstheorie (J. H. Kastle) 385 R.
- Silbergewinnung in Mexiko (L. C. Janse) 480 R.
- Silbergruben in Mexiko (L. C. Janse) 480 R.
- Silberkarbonat, Basisches (Rose) 52 C.
- Silbernitrat, Reduktion unter der Einwirkung des Lichtes (M. Roux) 395 R.
- Silberphosphormolybdat (Debray) 277 C, 278 C, (Gibbs) 277 C.
- Silbersulfit, Normales (Muspratt, Berthier, Seubert und Elten) 51.
- Silbersulfophosphat (E. Glatzel) 215.
- Silicium, Bestimmung im Roheisen (H. Rubricius) 400 R.
- Bildungsweise (H. N. Warren) 393 R.
- Emissionsspektrum und spektrophographischer Nachweis desselben (J. M. Eder und E. Valenta) 311 R.
- s. u. Ferrosilicium, Stahlgüsse.

- Siliciumchlorid, Schmelzpunkt (E. Haase) 474 R.
- Siliciummetalle (P. Rucktäschel) 473 R.
- Silikate, Alkalibestimmung in denselben (A. H. Low) 155 R.
- Sodalager, Natürliches bei Laramie Wyoming (H. Pemberton und G. P. Tucker) 321 R.
- Sodalith-Syenit und andere Gesteinsarten aus Montana (W. Lindgren und W. H. Melville) 40 R.
- Stahl, Bestimmung des Kohlenstoffs (Otto Pettersson und Aug. Smett) 305.
- Bestimmung des Phosphors (C. B. Dudley und F. N. Pease) 400 R, (A. Carnot) 481 R.
- Stahlgüsse, Einfluss des Siliciums (Sergius Kern) 400 R.
- Stannit und Umwandlungsprodukte von den Black Hills (Wm. P. Headden) 323 R.
- Stannokarbonat (Deville) 70 C.
- Stannosulfite (Muspratt, Berthier, Röhrig) 69 C, (Seubert und Elten) 69.
- Stannosulfophosphat (E. Glatzel) 208.
- Steinsalz, Brechung von Strahlen gröfser Wellenlänge in demselben (H. Rubens und B. W. Snow) 385 R.
- Stickstoff, Bestimmung in Nitraten nach Schmidt (K. Wedemeyer) 477 R.
- Bestimmungsmethoden in Nitraten und Salpetersäure (J. Stocklasa) 156 R.
- Verhalten gegen Kohle (W. G. Mixer) 473 R.
- Stickstoffoxyd, Dichte (A. Leduc) 152 R.
- Stickoxydul, Bildung und Darstellung (Watson Smith) 314 R.
- Strontium, Trennung vom Kalk (R. Fresenius) 397 R.
- Strontiumfluorid, Krystallisiertes, wasserfreies; Gewinnung (C. Poulenc) 472 R.
- Strontiumsulfid, Normales (Muspratt, Rammelsberg, Röhrig, Seubert und Elten) 58.
- Sundtit von Oruro (W. C. Brögger) 159 R.
- Sulfate, Verhalten in wässeriger Lösung (M. Carey Lea) 443, 445.
- saure, Verhalten in wässeriger Lösung (M. Carey Lea) 446.
- Sulfide, Verhalten gegen Metallsalze (Watson Smith) 319 R.
- Sulfocyanide, Reaktion mit Ferri-salzen (J. H. Gladstone, H. H. Vernon) 397 R.
- Sulfocyanwasserstoff, Bestimmung (P. L. Jumeau) 477 R.
- Sulfophosphate, Normale (E. Glatzel) 186 R.
- Superoxyde und sogenannte Doppelhalogenide (Douglas Carnegie) 390 R.
- Sylvin, Brechung von Strahlen mit gröfser Wellenlänge in demselben (H. Rubens und B. W. Snow) 385 R.
- T.**
- Talk, Rosenfarbige Varietät (Wm. H. Hobbs) 482 R.
- Terbinerde (Karl Hoffmann und Gerh. Krüfs) 27.
- Mosanders, Zerlegung (Berlin, Popp) 27 C, (Bahr und Bunsen) 28 C, (Marignac, Cleve) 30 C, Existenz nach Delafontaine 28 C, 29 C.
- reinste, Zerlegung durch salzsaures Anilin 38; nicht einheitliche Natur, (K. Hofmann und G. Krüfs) 41.
- Prüfung auf Reinheit (Karl Hoffmann und Gerh. Krüfs) 37.
- Trennung von Yttria, Eigenschaften (Delafontaine) 28 C, Abscheidung aus Samarskit von Nordcarolina (Delafontaine) 29 C, Darstellung aus Gadolinit (Marignac) 30 C, nach Lecoq de Boisbaudran 31 C.
- Terbinsalze, Eigenschaften nach Delafontaine 28 C.
- Terbium, Atomgewicht (Delafontaine, Marignac) 30 C, (Lecoq de Boisbaudran) 31 C.
- Thallium, Atomgewicht (Ch. Lepierre) 316 R.

Thalliumphosphormolybdat
(Debray) 277 C.

Thalliumsilbernitrat zu Mineral-
trennungen (J. W. Retgers) 322 R.

Thallosulfit (Röhrig, Seubert und
Elten) 68.

Thallosulfophosphat (E. Glatzel)
206.

Thonerde, Bestimmung in Phos-
phaten (G. Smetham) 157 R.

— Industrielle Darstellung (A. Ditte)
321 R.

— Trennung von Eisen (H. Born-
träger, B. Kosmann) 397 R.

— Verbindungen mit Oxalsäure (Collin)
353 C.

Thorium, Darstellung (L. Troost)
474 R.

Titan, Spezifisches Gewicht (K. B.
Hoffmann) 473 R.

Titanate, Darstellung (L. Bourgeois)
483 R.

Titanchlorid, Schmelzpunkt (E.
Haase) 474 R.

Trinkwasser, Untersuchung mittelst
der Schöfferschen Reaktion (Ch. M.
van Deventer und B. H. Jürgens)
318 R.

Tschernozem (schwarze Erde)
Analyse (F. P. Dunnington und T.
C. Whitlock) 402 R.

U.

Untersalpetrige Säure aus Silber-
nitrit und Hydroxylaminchlorhydrat
(C. Paal) 470 R.

Untersuchungen, Elektrochemische
(F. Exner) 468 R.

— über etwaige Änderungen des Ge-
samtgewichts chemisch sich um-
setzender Körper (H. Landolt) 387
R.

Uran, Kolorimetrische Bestimmung
kleiner Mengen in Mineralien (Art.
Bruttini) 322 R.

Uranylkarbonate (Parkman) 81 C,
(Seubert und Elten) 80.

Uranylsulfit (Seubert und Elten) 79.

V.

Vanadin, Herstellung im elektrischen
Ofen (H. Moissan) 474 R.

Vanadinsäure, Verhalten gegen
oxalwolframsaures Kali 359, 361;
gegen Oxalomolybdate 367, gegen
neutrale Oxalate (A. Rosenheim) 368.

Verbindungen, Chemische, Indivi-
dualität derselben, gefolgert durch
Anwendung des Prinzips der Kon-
stanz der Elektrizitäten [Drucke,
Spannungen] (W. Kurilow) 467 R.

Verbrennungspunkt (A. Mitscher-
lich) 310 R.

Volum, Kritisches, Bestimmung (J.
J. van Laar) 468 R.

W.

Wärmeäquivalent, Mechanische
Ableitung des Wertes aus Versuchen,
die zum Zwecke der Feststellung,
der Beziehung zwischen der elek-
trischen und mechanischen Einheit
ausgeführt wurden (E. H. Griffiths)
386 R.

Wässer, in Steinkohlenbergwerken,
Gehalt an Natriumbikarbonat (L. de
Koninck) 321 R.

Wasser als Katalyt (R. E. Hughes)
469 R.

— Ausdehnung unter konstantem
Druck und konstantem Volumen
(E. H. Amagat) 389 R.

— Dissoziation (W. Ostwald) 386 R,
(J. J. Wijs) 386 R.

— Lösungsvermögen für Sauerstoff
(C. A. Seyler) 389 R.

— Lufthaltiges, Verhalten gegen Alu-
minium (F. Mylius und F. Rose)
316 R.

— Verschiebung der Temperatur des
Dichtigkeitsmaximums durch Druck
(E. H. Amagat) 469 R.

— Volumenzusammensetzung (A. Scott)
469 R.

— Wärmekapazität bei verschiedenen
Temperaturen (E. H. Griffiths)
386 R.

Wasser, Zerlegung durch Eisen (M. Rosenfeld) 313 R.

Wasserdampf, Einwirkung auf Eisenchlorid (G. Rousseau) 154 R.

Wasserstoff, Verbindung mit Sauerstoff (H. N. Warren) 389 R.

Wasserstoffflamme, als Probe auf entzündbare Gase und schlagende Wetter und ihre Anwendung bei der gewöhnlichen Sicherheitslampe (F. Clowes) 401 R.

Wasserstoffsuperoxyd, Molekulargewicht und Refraktionsvermögen (G. Carrara) 311 R.

Weinsäure, Verbindungen mit antimoniger Säure (Souhay) 353 C.

— Verbindungen mit Borsäure (Duve) 353 C.

— Veränderung des Drehungsvermögens durch Borate und Borsäure (Biot) 353 C, (H. Landolt) 353 C, (Magnanini) 354 C, durch Molybdate und Wolframate (Gernez) 353 C.

Wismut, Bestimmung eines Gold- und Silbergehaltes (E. A. Smith) 401 R.

— Metallurgie (Edw. Matthey) 393 R.

— Trennung von Arsen und Antimon (Edw. Matthey) 479 R.

— Trennung von Kupfer (Alex. Claisen) 234.

— Trennung vom Quecksilber durch Elektrolyse (Claisen) 96 C, (E. F. Smith und J. Bird Moyer) 96.

— Trennung, Elektrolytische, von Blei 268, Cadmium 270, Kobalt 271, Nickel 271, von Kobalt und Nickel 271, Kobalt, Nickel und Zink 271, 272, Kobalt und Zink 271, Quecksilber 268, Zink (E. F. Smith und J. Bird Moyer) 270.

— s. u. Legierungen, dreifache.

Wismuthalogenide. Wirkung auf Alkalihalogenide (Eleanor Field) 471 R.

Wismutkarbonat, Basisches (Seubert und Elten) 76.

Wismutsulfite (Muspratt, Röhrig) 72 C, basische, gemengt mit Wismutylsulfid (Seubert und Elten) 73 ff.

Wismutsulfophosphat (E. Glatzel) 211.

Wolfram, Herstellung im elektrischen Ofen (H. Moissan) 474 R.

Wolframo-Oxyd, begleitet von Niob-Oxyd (Wm. P. Headen) 393 R.

Wolframate, Verhalten gegen organische Säuren (Gernez) 352 C.

Wolframsäure, Molybdängehalt (E. Corleis) 237 C.

Wolframylchlorid, Darstellung (Smith und Shinn) 381.

— Verhalten gegen Ammoniakgas (E. F. Smith und Owen L. Shinn) 381.

X.

Xenotim von Cheyenne Mountain (S. L. Penfield) 482 R.

Y.

Ytterde, Gadolins, Zerlegung durch Berzelius, Mosander 27 C.

Yttriumchlorid, Verhalten (O. Pettersson) 7.

Z.

Zink, Bestimmung (F. Jean) 479 R.

— Bestimmung, Technische (Bericht in der Colorado Scientific Society) 400 R.

— Bestimmung, Volumetrische (F. Jean) 478 R.

— Trennung von Eisen (B. Kosmann) 397 R.

— Trennung von Kalk und Magnesia als Phosphat (George C. Stone) 155 R.

— Trennung, Elektrolytische, von Kupfer 269, Wismut (E. F. Smith und J. Bird Moyer) 270.

— s. u. Legierungen, dreifache.

— s. u. Magnesium.

Zinkborat (Le Chatellier) 167 C.

Zinksulfite, Basische (Seubert) 61 C.

Zinksulfophosphat (E. Glatzel) 194.

Zinn, Schmelztemperatur (P. Bogodarow) 474 R.

Zinn s. u. Stannum.

Zinnaluminiumlegierung, Zerfall
(H. Höveler, E. Hjelt) 474 R.

Zinnschlacken, Zersetzung nach
der Fluoridmethode (H. N. Warren)
400 R.

Zinnstein, Probieren (T. Moore) 479
R.

Zirkon, Verflüchtigung und Reduk-
tion durch Kohlenstoff (H. Moissan)
473 R.

Zirkonium, Darstellung (L. Troost)
474 R.

Zunyt von Red Mountain (S. L. Pen-
field) 482 R.

Autorenregister.

Herausgegeben von C. FRIEDHEIM, Berlin.

C = Citat, R = Referat.

A.

- Abesser, Jani und Märcker, Fällung der Phosphorsäure aus gelöstem phosphormolybdänsauren Ammon 257 C.
Ackroyd, William, Ursprung der Farbe: I. Beziehung von Molekular- und Atomvolum zur Farbe 385 R.
Adler, C. R., Legierungen, die Zink mit Blei (oder Wismut) und Cadmium (oder Antimon) 472 R.
Aignan, A., Einwirkung der Temperatur auf das Drehungsvermögen der Flüssigkeiten 384 R.
Alibegoff und Krüfs, Atomgewichte von Nickel und Kobalt 10 C.
Allaire, H. s. Rousseau, G.
Allen, O. D., Trennung von Rubidium mit Cäsium 345 C.
Aloisi, Ugo, Beziehungen zwischen den Perioden Lothar Meyers und Mendelejeffs 388 R.
— Verteilung der spezifischen Gewichte der Elemente im periodischen Systeme 388 R.
Amagat, E. H., Ausdehnung des Wassers unter konstantem Druck und konstantem Volumen 389 R.
— Über die Elastizität und Ausdehnbarkeit von Flüssigkeiten bis zu sehr hohen Drucken 468 R.
— Verschiebung der Temperatur des Dichtigkeitsmaximums des Wassers durch Druck 469 R.
Ames, Joseph Sweetman, Das wahrscheinliche Spektrum des Schwefels 385 R.

- André, Ammoniumbleihalogenide 117 C.; seine Versuche wiederholt von Wells und Johnstone 122.
Angeli, Angelo, und Giovanni Boeris, Einfluß der elektrolytischen Dissoziation auf die Zersetzung des Ammoniumnitrits in wässriger Lösung 312 R.
Antony, M., Darstellung des Iridiumbisulfides und des Lithium-Iridiumchlorides 395 R.
— Zusammensetzung des durch Schwefelwasserstoff in einer Kalium-Iridiumchloridlösung erzeugten Niederschlages 395 R.
— und E. Niccoli, Analytische Behandlung des durch Schwefelwasserstoff in sauren Lösungen erzeugten Niederschlages bei gewöhnlichen Übungsanalysen 398 R.
Arfverdson, Lithiumborat 169 C.
Arrhenius, Svante, Bestimmung der elektrolytischen Dissoziation von Salzen durch Löslichkeitsversuche 151 R.
Autenrieth, W., Zur Kenntnis des Ferrocyankaliums und über den Nachweis von Blausäure neben Ferrocyaniden 476 R.

B.

- Bahr und Bunsen, Zerlegung der Terbinerde 28 C.
Bailey, T. L. und P. H. Jones, Rosafärbung von Calciumchloratlauge 401 R.

- Balestra, E., Einwirkung von Kaliumjodid und Natriumhyposulfit auf die Merkuroammoniums Salze 153 R.
 — Neue Merkuroammoniums Salze 153 R.
 Baroni, Giulio, Siedepunktmethode von Beckmann zur Molekulargewichtsbestimmung 312 R.
 Barthel, G., Dochtloser Benzinbrenner 478 R.
 Baskerville, Charles, Phosphorbestimmung in titanhaltigen Erzen 480 R.
 — s. Corse.
 Baudin, L. C., Verringerung des Ausdehnungskoeffizienten des Glases 479 R.
 Beck, C. R. s. Shenstone, W. A.
 Beetz, Kobaltkarbonate 90 C.
 Behrend, R., Elektrochemische Analyse 396 R.
 de Bell, J. T., Analyse von Bildsäulenmarmor aus Rutland, Vermont 402 R.
 — Analyse von Cuproplumbit aus Butte City, Montana 402 R.
 Berg, Fr. s. Villiers, A.
 Berkeley, W. N., Analyse von Paranthin aus Clay Co., Nord Carolina 402 R.
 Berlin, Zerlegung der Terbinerde Mosanders 27 C.
 Berthier, Verhalten der Chromoxydsalze zu Sulfiten 78 C.
 — Cuprisulfit, normales 48 C.
 — Nickelkarbonate 92 C, Silbersulfit 51 C, Stannosulfite 69 C.
 — und Danson, Basisches Chromsulfit 78 C.
 Berzelius, Arsenmodifikationen 410 C.
 — Flüssiges Arsen 404 C.
 — Kupfersulfophosphat 186 C.
 — Palladiumsulfid 247 C.
 — Ursache der matten Farbe des Arsens 404 C.
 — Verhalten der Molybdänsäure gegen organische Säuren 354 C.
 — Verhalten der Molybdänsäure gegen Phosphorsäure 275 C.
 — Zerlegung der Yttererde 27 C.
 Bettendorff, allotropische Zustände des Arsens 415 C.
 Bettendorff, Gelbes Arsen 420 C.
 Beudant s. Rivot.
 Biot, Einfluss von Borax und Borsäure auf das Dehnungsvermögen der Weinsäure 357 C.
 Bird Moyer, J. s. Smith, E. F.
 Blomstrand, Molybdänoxybromid 240 C.
 — Verhalten von Brom gegen Molybdänoxyd, gegen ein Gemenge von Molybdänsäure und Boroxyd 240 C.
 — Natur der weißen Phosphormolybdate 282 C.
 Bloxam, Lithiumborat 169 C.
 Blümcke, Ad., Isothermenfläche von Salzlösungen 152 R.
 — Über labile Gleichgewichtszustände von Salzlösungen 468 R.
 Boeris, Giovanni, s. Angeli.
 Böttger, Reinigung des Arsens 404 C.
 Bogodarow, P., Schmelztemperatur des Zinns 474 R.
 de Boisbaudran, Lecoq, Atomgewicht des Terbiums, Darstellung der Terbinerde 31 C.
 — Untersuchungen über das Samarium 316 R, 393 R.
 Borchers, W., Regenerativ-Gasofen für metallurgische Versuche 401 R.
 Bornträger, H., Rasche Reduktion des Kaliumplatinchlorids 397 R.
 — Einfache Trennung des Eisens von der Thonerde 397 R.
 Brandenburg, H., Abnorme elektromotorische Kräfte des Quecksilbers 385 R.
 Breithaupt, Arsenglanz (Arsenolamprit) 418 C.
 Brögger, W. C., Sundtit ein neues Mineral 159 R.
 Brown, W. G., Konstitution magnetischen Eisenoxyds 394 R.
 Browning, Philip E., Einfluss von freier Salpetersäure und Königswasser auf die Fällung des Baryums als Sulfat 477 R.
 — s. Gooch.

Bruttini, Arturo, Kolorimetrische Bestimmung kleiner Mengen von Uran in Mineralien 322 R.
 Buchanan, J., Gewinnung von Salpeter und Jod in Nord-Chile 321 R.
 Bugarszky, St., Studien über chemische Gleichgewichte 468 R.
 Buisine, A. und P., Fabrikation von Aluminiumsulfat 480 R.
 — Konzentration d. Schwefelsäure 479 R.
 Bunsen s. Bahr.
 Burgeois, L., Darstellung von Titanaten 482 R.

C.

Campbell, E. D., Einfluss des Arsens bei der Phosphorbestimmung in Eisenerzen 480 R.
 Carius, Äthylsulfophosphat 186 C.
 Carnegie, Douglas, Die Superoxyde und sogenannten Doppelhalogenide 390 R.
 — Bleitetrachlorid 336 C.
 Carnot, A., Bestimmung von Phosphor in Ackererden 481 R.
 — Bestimmung von Phosphor in Eisen und Stahl 481 R.
 Carrara, G., Molekulargewicht und Refraktionsvermögen des Wasserstoffsuperoxydes 311 R.
 Carulla, J. R., Anwendung von Blei in der chemischen Industrie 320 R.
 Charpy, C., Untersuchungen über Salzlösungen 468 R.
 — Einfluss der Temperatur auf die mechanischen Eigenschaften und Struktur des Messings 479 R.
 Le Chatelier, Einteilung der Borate 166 C, 167 C, Herstellung von Magnesium- und Zinkborat 167 C, Kalkborat 168 C.
 Chevreul, Cupri-Caprosulfit 50 C.
 Christensen, Odin T., Einige Reaktionen mit Ammoniak bei niederen Temperaturen 227.
 Chrustschoff, K., Bildung des Diamanten durch Krystallisation von Kohlenstoffsilber 472 R.
 Clark, J., Bestimmung des Chroms im Stahl 399 R.
 Clarke, W., Atomgewichte von Nickel und Kobalt 11 C.
 Classen, Alex., Elektrolytische Trennung von Kupfer und Antimon 273 C.
 — Elektrolytische Trennung von Quecksilber und Wismut 96 C.
 — Zur Trennung des Kupfers von Wismut 234.
 — und B. Zakorski, Einwirkung von flüssigem Chlor auf Metallchloride 100.
 Cleve, Existenz der Terbinerde 30 C.
 Des Cloiseaux und A. Lacroix, Phenazit von Saint-Christophe 481 R.
 Clowes, F., Die Wasserstofflampe als Probe auf entzündbare Gase und schlagende Wetter und ihre Anwendung bei der gewöhnlichen Sicherheitslampe 401 R.
 Collin, Verbindungen von Oxalsäure mit Thonerde 353 C.
 Colson, A., Einwirkung der Temperatur auf das Drehungsvermögen von Flüssigkeiten 152 R.
 Commaille s. Millon.
 Cooke, Arsen, oktaedrisches 413 C.
 Corleis, Molybdängehalt der Wolframsäure 237 C.
 Cornelius, H., Verhältnis der Energien der fortschreitenden Bewegung der Moleküle und der inneren Molekularbewegung der Gase 151 R.
 Corse, M. B. und Chas. Baskerville, Analysen von Glaukonit aus Hanover County, Virginia 402 R.
 Crobaugh, Frank L., Schnelle Phosphorbestimmung in Kohle und Koaks 480 R.
 Crofs, Whitman s. Hill.
 Curtius, Th., Azoimid aus Hydrazinhydrat und salpetriger Säure 470 R.
 — Studien über Hydrazin 313 R.

D.

Daguin s. Rivot.
 Danner, E. W. s. Gooch.

- Dansen s. Berthier.
- Daubrée, Spezifische Wärme des Kohlenstoffes 472 R.
- Debray, Einwirkung der Salzsäure auf Molybdänsäure 236 C.
- Herstellung der Phosphormolybdänsäure 277 C.
- Phosphormolybdate des Silbers und Thalliums 277 C, des Natriums, Silbers 279 C, des Kaliums in Verbindung mit Kaliumnitrat 279 C.
- Verhalten des gelben phosphormolybdänsauren Kalis gegen Kali 284 C.
- Zusammensetzung des gelben phosphormolybdänsauren Ammons 276 C, des gelben phosphormolybdänsauren Kalis 277 C, des weißen phosphormolybdänsauren Ammons 278 C, des weißen phosphormolybdänsauren Kalis 278 C.
- Delafontaine, Existenz der Terbinde Mosanders 28 C, 29 C, Eigenschaften der Terbinsalze, Trennung von Yttria 28 C, Abscheidung aus Samarskit 29 C, Atomgewicht des Terbiums 30 C, Abscheidung der Erbinerde 28 C.
- van Deventer, Ch. M., Berichtigung zur Mitteilung über die gasometrische Bestimmung von Nitriten mittelst der Schäfferschen Reaktion 318 R.
- und B. H. Jürgens, Anwendung der Schäfferschen Nitritreaktion auf die Untersuchung des Trinkwassers 318 R.
- Eine wenig bekannte Reaktion auf Nitrite und ihre Anwendungen 318 R.
- Deville, Stannokarbonate 70 C.
- Dewar, Magnetische Eigenschaften des flüssigen Sauerstoffes 389 R.
- Ditte, Ammoniumvanadinoxalat 369 C.
- Beiträge zum Studium des Leclanché'schen Elementes 479 R.
- Bleitetrachlorid 101 C, 336 C.
- Darstellung von Thonerde in der Industrie 321 R.
- Kalkborat 168 C, Borate, wasserhaltige, Einteilung 168.
- Ditte, Studium über das Cadmium-Chlorammoniumelement 479 R.
- Zersetzung der Alkalialuminate durch Kohlensäure 392 R.
- Dittmar, W. und D. Prentice, Einwirkung von Ätzkali und Ätznatron auf reines Gold und Silber 396 R.
- Dixon, Harald B., Fortschreiten der Explosion in Gasen 389 R.
- Drechsel, Herstellung der Phosphormolybdänsäure 278 C.
- Duboin, A., Darstellung des Leucits, Kaliumkryoliths, Kaliumnephelins 482 R.
- Ducrotet, E. und L. Lejeune, Elektrischer Tiegel mit regulierendem Magneten zum Gebrauch im Laboratorium 156 R.
- Dudley, C. B. und F. N. Pease, Bestimmungsmethode von Phosphor in Stahlsorten 400 R.
- Dunnington, F. P., Nachweis von Brom, Chlor und Jod in der gleichen Lösung 156 R.
- und T. C. Whitlock, Analyse von Tschernozem oder schwarzer Erde 402 R.
- Dupont, J. und H. Jansen, Ein dem Atakamit analoges Kupferoxybromid 395 R.
- Duve, Verbindungen von Weinsäure mit Borsäure 353 C.
- E.**
- Earp, A. G., Einfluß des Ersatzes von Sauerstoff durch Schwefel auf die Siedepunkte und Schmelzpunkte der Verbindungen 470 R.
- Ebelmen, Herstellung von Boraten 167 C.
- Ebert, R., Kupfer- und Eisenblasen für den Laboratoriumsgebrauch 401 R.
- Eder, J. M. und E. Valenta, Das Linienspektrum des elementaren Kohlenstoffes im Induktionsfunken und das ultraviolette Funkenspektrum nasser und trockener Holzkohle 311 R.

- Eder, J. M., Das Emmissionsspektrum des elementaren Siliciums und spectrographischer Nachweis dieses Elementes 311 R.
- Eggertz, Zusammensetzung des gelben phosphormolybdänsauren Ammons 276 C.
- Ehrenfeld, C. H., Mineralien von York Haven, York Co., Pa., 481 R.
- Elbs, K., Zweckmäßigste Elektrizitätsquelle für chemische Laboratorien 396 R.
- Elsner, Krystallisiertes schwarzes Arsen 407 C.
- Emich, F., Mikrochemischer Nachweis des Schwefels 396 R.
- Emmens, Stephen H., Konstitution magnetischer Oxyde 317 R.
- Konstitution von Nickel-, Ferro-, Pyrrorthit 323 R.
- Emmet, Verbindungen von arseniger Säure mit Kaliumhalogeniden 451 C.
- Endemann, H., Saures Calciumsulfat 472 R.
- Engel, Arsenmodifikationen 417 C.
- Ernst, R., Vorgänge bei der Verbrennung von Kohle in Luft 393 R.
- Exner, E., Elektrochemische Untersuchungen 468 R.

F.

- Falmer, Elton, Vorkommen von Phosphaten in Nebraska 401 R.
- Fedoroff, E., Krystallform quecksilberhaltiger Goldkrystalle 329 C.
- Fellenberg, Palladiumsulfid 247 C.
- Field, Eleanor, Wechselwirkung zwischen Alkalihalogeniden und Blei- und Wismuthalogeniden 471 R.
- Filsinger, Lithiamborat 169 C.
- Finkener, Herstellung und Zusammensetzung der Phosphormolybdänsäure 278 C.
- Konstitution der Phosphormolybdänsäure 281 C.
- Zusammensetzung des gelben phosphormolybdänsauren Ammons 276 C, des gelben phosphormolybdänsauren

- Kalis 277 C, der gelben Natronverbindungen 277 C.
- Fischer, Bleitetrachlorid 336 C.
- Fleitmann, Jos., Zerlegbarkeit von Kobalt und Nickel 15 C.
- Fleurent, E., Zwei Verbindungen von Kupfercyanid mit Alkalicyaniden 155 R.
- Fordos und Gélis, Cadmiumsulfid 62 C, Ferrosulfid 84 C, Nickelsulfid 90 C.
- Fourcroy und Vauquelin, Magnesiumsulfid 54 C.
- Frederking, Theod., Neuer Koch- und Destillierkolben 401 R.
- Freer, Paul C. und Geo. O. Higley, Einwirkung von Metallen auf Salpetersäure: I. Reduktion von Salpetersäure durch Kupfer 391 R.
- Fresenius, R., Trennung des Strontians vom Kalk 397 R.
- Fribourg, J., Über das flüssige Chlor 470 R.
- Friedel, C., Das Meteoreisen von Cañon Diablo 158 R.
- Friedheim, Carl, Die sog. Phosphormolybdänsäure und ihre Salze 275.
- Molybdängehalt des Natriumwolframs 237 C.
- Über die maßanalytische Bestimmung freien Chlors 145.
- Fritz, H., Gegenseitige Beziehungen der physikalischen und chemischen Eigenschaften der chemischen Elemente und Verbindungen 469 R.

G.

- Garrison, F. Lynwood, Das Greene-Wahlverfahren zur Darstellung von Mangan und kohlenstofffreier Manganlegierungen 400 R.
- Gautier, A., Neuer Phosphorittypus 481 R.
- Über einige natürliche seltene oder neue Phosphate: Brushit, Minervit 481 R.
- H. s. Moissan, H.
- Gélis, Ferrisulfite 86 C.

- Gélis s. Fordos.
- Genth, F. A., Anglesit, vereint mit Boléit vorkommend 323 R.
- Gerber, Verfahren und Apparate zur Konzentration der Schwefelsäure 479 R.
- Gernez, Verhalten von Molybdaten und Wolframaten gegen Weinsäure 352 C.
- Geuther, Ursache der matten Farbe des Arsens 404 C.
- Ghira, A., Atomrefraktion des Bors 468 R.
- Gibbs, Konstitution der Phosphormolybdänsäure 280 C.
- Natur der weissen Phosphormolybdate 282 C.
- Phosphormolybdate von Krokobaltchlorid und Silber 277 C.
- Verhalten der Molybdänsäure gegen Ammoniumphosphat 283 C.
- Zusammensetzung des gelben phosphormolybdänsauren Ammons 276 C, des gelben phosphormolybdänsauren Kalis 277 C, des weissen phosphormolybdänsauren Kalis 279 C.
- Gill, Augustus H., Modifikation der Schützenbergerschen Methode zur Bestimmung gelösten Sauerstoffes 156 R.
- Schwierigkeit, mit der Wasser seinen gelösten Sauerstoff abgibt 156 R.
- Giorgès, G., Quantitative Bestimmung des Chroms im Eisen 399 R.
- Gladky, M. P., Rolle des Sauerstoffes im schmiedbaren Eisen 157 R.
- Gladstone, J. H., Bemerkungen über einige neue Bestimmungen von Molekular Refraktion und Dispersion 468 R.
- Reaktionen der Ferrisalze mit Sulfo- cyaniden 397 R.
- Glatzel, Emanuel, Über normale Sulfophosphate 186.
- Gmelin, Verhalten von Phosphaten gegen molybdänsaures Ammon 275 C.
- Lithiumborat 169 C.
- Godeffroy, Abscheidung des Cäsiums durch Antimonchlorür 345 C.
- Goldstein, M. J., Veränderung der Lösungen beim Durchgange durch Kapillaren 384 R.
- Gooch, Bestimmung der Borsäure als Methylester 112 C.
- und Browning, P. E., Über die Bestimmung von Jod in Halogen- salzen durch Einwirkung von Arsen- säure 178, 398 R.
- und E. W. Danner, Einzelheiten über die Wechselwirkung von Kalium- permanganat und Schwefelsäure 319 R.
- Gorgen, Manganosulfit 81 C.
- Gougginberg, Aluminiumsulfit 65 C.
- Goyder, G. A., Schwefelwasserstoff- apparat 478 R.
- Greene, Wm. H. und Wm. H. Wahl, Ein neuer Prozess der Mangan- industrie in der Technik 157 R.
- Griffiths, E. H., Wert des mecha- nischen Wärmeäquivalents, abgeleitet aus einigen Versuchen zur Feststellung der Beziehung zwischen der elektri- schen und mechanischen Einheit etc. 385 R.
- Grützner, B., Haltbarkeit titrierter Kaliumpermanganatlösungen 478 R.
- Guglielmo, G., Über eine Modi- fikation des Raoult'schen Gesetzes vom Dampfdruck der Lösungen 468 R.
- Guibourt, Reinigung des Arsens 405 C.
- Guye, Ch. Eug. s. Soret.

H.

- Haase, Emil, Schmelzpunktsbestim- mungen 474 R.
- Hampe, W., Gleichzeitige Ausscheidung von Kupfer und Antimon durch den galvanischen Strom 396 R.
- Handy, Jos. O., Schwefel in Kohle und Coaks. Resultate nach Eschka's und Hundeshagens Methode 321 R.
- Harms, Verbindungen von arseniger Säure mit Kaliumhalogeniden 451 C.
- Hartley, N. W., Ursprung der Farbe und Fluoreszenz 468 R.
- Beobachtungsmethode der Spektra leicht flüchtiger Metalle und ihrer

Salze und Trennung ihrer Spektren von denen der alkalischen Erden 399 R.
Hartley, N. W. und Hugh Ramage, Manganborat 394 R.
Hautefeuille s. Troost.
Headden, Wm. P., Wolfram-Oxyd, begleitet von Niob-Oxyd 393 R.
— Stannit und einige seiner Umwandlungsprodukte von den Black Hills 323 R.
Heberdey, P. P., Krystallisierte Schlacken von Raibl 481 R.
van der Heide, J. K., Kalium-Astrakanit, ein neues Doppelsalz von Kalium- und Magnesiumsulfat 316 R.
Hering, C. A., Schlackenreinigung 480 R.
Herty, Charles H., Gemischte Doppelhalogenide von Blei und Kalium 393 R.
Hessenberg, Krystalle von natürlichem Gold aus Siebenbürgen 331 C.
Higley, Geo. O. s. Freer.
Hilgard, E. W., Bestimmung des Kaliums 396 R.
Hill, Robert T., Vorkommen der Eisenerze Hämatit und Martit in Mexiko nebst Bemerkungen von Whitman Cross über die begleitenden vulkanischen Gesteine 323 R.
Hinrichs, G., Allgemeine Methode zur Berechnung der Atomgewichte nach den Ergebnissen der chemischen Analyse 388 R.
— Bestimmung der Atomgewichte durch die Grenzmethod 389 R.
Hittorff, Amorphes Arsen 414 C.
Hjelt, E., Zerfallen einer Weißgussaluminiumlegierung 474 R.
Hobbs, Wm. H., Rosenfarbige, kalk- und thonerdehaltige Varietät des Talks 482 R.
Hofmann, Karl und Gerh. Krüfs, Über die Terbinerde 27 C.
— K. B., Spezifisches Gewicht des Titans 473 R.
Hogg, T. W., Analyse von Ferrosilicium und kieselhaltiger Spiegel 400 R.
— Einfluss von Aluminium auf den Kohlenstoff in Kohleisenlegierungen

und über das spezifische Gewicht von Ferroaluminium 400 R.
Holdermann, E. s. Vulpius G.
Höveler, H., Graue Modifikation des Zinns 474 R.
Hughes, R. E., Wasser als Katalyt 469 R.
Hundeshagen, Bildung und Konstitution der Phosphormolybdänsäure und des phosphormolybdänsauren Ammons 282 C.
— Zusammensetzung des gelben phosphormolybdänsauren Ammons 276 C, Verhalten desselben beim Umsetzen mit Natriumchlorid 277 C.

I.

Igelström, L. J., Melanostibian, ein neues Mineral 159 R.

J.

Jäger, G., Zur Stöchiometrie der Lösungen 467 R.
Jani s. Abesser.
Jannetaz, E., Pyrenäischer Granat 482 R.
— P., Erzeugung von elektrischen Figuren auf der Oberfläche krystallisierter Körper 158 R.
Janse, L. C., Mexikanische Silbergruben und Silbergewinnung 480 R.
Jansen, H. s. Dupont.
Jean, F., Analyse von unreinem Bleiglanz und neues Verfahren zur Bestimmung von Kupfer und Zink 479 R.
— Bestimmung des Mangans in Erzen und Legierungen 479 R.
— Bestimmung von Kupfer, Eisen, Antimon, Zink in Staubform 478 R.
Jørgensen, Phosphormolybdate des Kobalts 278 C.
— Verbindungen von Chinin, Schwefelsäure und Jod 442 C.
John, Manganosulfit 81 C.
Johnston, W. R. s. H. L. Wells.
Jolly, Massanalytische Bestimmung der Borsäure 114 C.

Jones, Archibald, Analyse von elektrischem Kalammin aus Wythe County, Virginia 402 R.

— Harry C., Bestimmung des Gefrierpunktes sehr verdünnter Salzlösungen 312 R.

— Bestimmung des Gefrierpunktes sehr verdünnter Salzlösungen 386 R.

— P. H. s. Bailey.

Jordan, S., Flüchtigkeit des Mangans 393 R.

v. Jüptner, H., Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der österreichischen Alpin-Montan-Gesellschaft in Neuberg 321 R.

Jürgens, B. H. s. van Deventer.

Jumeau, P. L., Bestimmung von Sulfo-cyanwasserstoff, Cyanwasserstoff und Chlorwasserstoffsäure 477 R.

K.

Kastle, J. H., Zersetzung von Silber-Chloracetat im Lichte der Ostwaldschen Affinitätstheorie 385 R.

Kebler, Lyman E., Nachweis von Chlor, Brom und Jod in der gleichen Mischung 156 R.

Kehrmann, F., Zur Geschichte der komplexen Säuren 465 C.

— Zur Kenntnis der komplexen anorganischen Säuren V. Über Phosphor-luteowolframsäure 138 C.

— und Nic. Pickersgill, Einige neue Doppelsalze der Oxalsäure 133 C.

Kemp, J. F., Basische Schicht bei Hamburg, Sussex Co., New Jersey, die vermutlich Leucit enthält 402 R.

Kern, Sergius, Stahlgüsse 400 R.

Kjellberg, Schmelzversuche mit phosphorhaltigen Eisenerzen 400 R.

Knight, F. C., Volumetrische Methode zur Bestimmung von Blei 320 R, 398 R.

v. Knorre, G., Verwendung von Nitroso- β -naphtol in der quantitativen Analyse, insbesondere zur Trennung von Nickel und Kobalt 397 R.

Köne, Ferrisulfite 86 C, Ferrosulfit 84 C.

de Koninck, L., Alkalische Salze in den Wässern von Steinkohlenbergwerken 321 R.

— Nachweis des Ammoniaks mit Nefslers Reagens 397 R.

— Zerlegbarkeit von Kobalt und Nickel 15 C.

Koppe, M., Eine einfache Form des Luftthermometers 321 R.

Kosmann, B., Trennung von Eisen und Aluminium, Mangan, Zink und Calcium 397 R.

Kowalewsky, Amylsulfophosphat 187 C.

Krüfs, Gerh. und Anton Loose, Annähernde Bestimmung des Äquivalentes seltener Erden durch Titration 161.

— und H. Moraht, Basische Berylliumsulfite 52 C.

— — Bestimmung der Borsäure als basisches Magnesiumborat 111 C, durch Zersetzen von abgewogenen Mengen Natriumkarbonat 112 C.

— und Schmidt, F. W., Atomgewichte von Nickel und Kobalt 11 C.

— — Die Doppelhalogenverbindungen des Goldes 155.

— — Atomgewicht des Nickels durch fraktionierte Fällung 13 C, durch teilweises Überführen in Nickeltetrakarbonyl 14 C.

— — Löslichkeit von Nickel und Kobalt in Wasser 12 C.

— — Verhalten d. Natriumgoldchlorides gegen Kobalt und Nickel 11 C, 12 C.

— s. Alibegoff.

— s. Hofmann, Karl.

— s. Reischle, A.

Kundt, A., Das Hall'sche Phänomen in Eisen, Kobalt und Nickel 311 R.

Kurilow, W., Anwendung des Prinzips der Konstanz der Elektrizitäten (Drucke, Spannungen) als Zeichen der Individualität der chemischen Verbindungen 467 R.

Kux, H., Gasvolumetrische Bestimmung organischer Säuren und der Jodsäure 398 R.

Kynaston, J. W., Behandlung der nicht verwerteten Gase bei dem Schwefel-Regenerations-Verfahren nach Chance-Claus 401 R.

L.

v. Laar, J. J., Theoretische Berechnung der Dampfdrucke gesättigter Dämpfe 387 R.

— Über eine Notiz von H. Cornelius 468 R.

— Bestimmung des kritischen Volums 469 R.

Laborde, M., Neue volumetrische Bestimmung des Quecksilbers 398 R.

Lacroix, A. s. Des Cloiseaux.

Landauer, John, Die ersten Anfänge der Lötrohranalyse 318 R.

Landolt, Einfluss der Borsäure auf das Drehungsvermögen der Weinsäure 352 C.

— Etwaige Änderungen des Gesamtgewichtes chemisch sich umsetzender Körper 387 R.

— Geschmolzenes Arsen 404 C.

Langhuth, W., Eine moderne Anlage zur Fällung des Goldes aus Goldchloridlösung mittelst schwefliger Säure und Schwefelwasserstoffes 320 R.

Langlois, Aluminiumkarbonate 66 C, Chromkarbonate 78 C, Ferrikarbonate 87 C.

Lapraik, W., Absorptionsspektren einiger Chromverbindungen 154 R.

Lea, M. Carey, Über die Natur gewisser Lösungen und über eine neue Methode zur Untersuchung derselben 440.

Ledebur, A., Sauerstoffgehalt des schmiedbaren Eisens 157 R.

— Roth's Verfahren der Trennung des Eisens von anderen Körpern 399 R.

Leduc, A., Ein neues System der Atomgewichte 388 R.

Leduc, A., Dichte und Molekularvolumen des Chlors und der Chlorwasserstoffsäure 470 R.

— Dichte des Stickstoffoxyds 152 R.

Lefort, Cadmiumkarbonat 62 C.

Léger, E., Darstellung von Bromwasserstoff 154 R.

Lejeune, L. s. Ducretet.

Lemoine, G., Zersetzung der Oxalsäure durch Eisenoxysalze unter dem Einfluss der Wärme 468 R.

Lenher, V. s. Smith, E. F.

Lenoble, E., Eine Reaktion der Kupferoxysalze 317 R.

Lenormand, C., Eisenchlorobromid 394 R.

Lenssen s. Souhay.

Lepierre, Ch., Untersuchungen über das Thallium. Neue Bestimmung des Atomgewichts 316 R.

Lewtschenko, A. s. Potilitzin, A.

Lindet, L., Lage der Phosphat- und Superphosphatindustrie 481 R.

Lindgren, Waldemar, Sodalith-Syenit und andere Gesteinsarten aus Montana, mit Analysen von W. H. Melville 402 R.

Linebarger, C. E., Dissoziation von Salzen in ihre Ionen durch Krystallwasser 386 R.

— Hydrate von Mangansulfat 394 R.

Löndahl, H., Schwefelwasserstoff-Apparat mit mehreren Hähnen 401 R.

Löwinson-Lessing, F., Chemische Zusammensetzung der Eruptivgesteine 482 R.

Loomis, E. H., Ein exakteres Verfahren bei der Bestimmung von Gefrierpunktserniedrigungen 312 R.

Loose, Anton s. K², Gerh.

Lopes, M. S., Nachweis der Blausäure 477 R.

Low, Albert H., Bestimmung der Alkalien in Silikaten 155 R.

— Technische Bestimmung von Blei 320 R.

— Technische Bestimmung von Mangan in Erzen 320 R.

- Ludeking, C., und J. E. Starr, Spezifische Wärme des flüssigen Ammoniaks 313 R.
Ludwig, Reinigung von Arsen 404 C.
Lunge, G., Die Rolle des Chlorcalciums im Weldon-Prozess 321 R.
Luzi, W., Graphit und Graphitit 314 R.

M.

- Mackenzie, J. Kenneth, Absorptionskolben für Schwefelbestimmungen 479 R.
Maclaurin, R. L., Auflösung von Gold in Cyankalium 477 R.
Märker s. Abesser.
Magnanini, G., Einfluss von Borsäure auf das elektrische Leitungsvermögen von Oxyssäuren 353 C.
Mahlke, A., Ein Hilfsinstrument zur Bestimmung der Korrektur für den herausragenden Faden beim Thermometer 321 R.
Mallet, Geschmolzenes Arsen 404 C.
Marchetti, G., Das kryoskopische Verhalten wässriger Lösungen des violetten und des grünen Chromchlorids 312 R.
Marignac, Bestimmung der Borsäure als basisches Magnesiumborat 111 C.
— Darstellung und Existenz der Terbinde 30 C, Atomgewicht des Terbiums 30 C.
Matthey, Edward, Wismutmetallurgie 393 R.
Meerburg, J. H., Zur Abhandlung G. Tammanns: Permeabilität von Niederschlagsmembranen 384 R.
Melikoff, P. und Ch. Schwalbe, Chemische Untersuchung des Meteoriten von Groß-Liebenthal 323 R, 401 R.
Melville, W. H. s. Lindgren.
Mendelejeff, D., Atomgewichte von Nickel und Kobalt 10 C.
Meunier, St., Meteoreisen von Augustinowka 482 R.
Meyer, Lothar, Kleines Laboratoriumsluftthermometer 474 R.

- Meyer, Lothar, Natürliches System der Elemente und chemischer Unterricht 469 R.
— und Seubert, Karl, Atomgewichte von Nickel und Kobalt 10 C.
— Viktor, Die Explosionstemperaturen von Gasgemischen 310 R.
Michaelis, Konstitution der Phosphormolybdänsäure 279 C.
Millon, Merkurikarbonate 64 C.
— und Commaille, Kuprisulfit, normales 48 C.
Milon, Bleitetrachlorid 100 C.
Mitscherlich, A., Über den Verbrennungspunkt 310 R.
Mixer, W. G., Verhalten der Kohle gegen Halogene, Stickstoff, Schwefel und Sauerstoff 473 R.
Moissan, H., Analyse von Diamantasche 315 R.
— Einige neue Eigenschaften des Diamanten 315 R.
— Darstellung einer sich stark aufblähenden Art von Graphit 315 R.
— Untersuchung des Meteoriten von Cañon Diablo 157 R.
— Verflüchtigung von Kieselsäure und von Zirkon und Reduktion dieser Verbindungen durch Kohlenstoff 473 R.
— Darstellung des Wolframs, Molybdäns und Vanadins im elektrischen Ofen 474 R.
— und Gautier, H., Spezifische Wärme des Bors 472 R.
Moore, T., Probieren des Zinnsteins 479 R.
Moraht s. Krüfs.
Morris, J., Chemische Beschaffenheit der Atmosphäre und geologische Veränderungen 390 R.
Mosander, Zerlegung der Yttererde 27 C.
Muhr s. Smith, E. F.
Muspratt, Aluminiumsulfit 65 C, Baryumsulfit 60 C, Cadmiumsulfit 62 C, Calciumsulfit 62 C, Ferrisulfit 88 C, Kobaltsulfit 86 C, Mangano-

- sulfit 54 C, Magnesiumsulfit 81 C, Nickelsulfit 90 C, Silbersulfit 51 C, Strontiumsulfit 58 C, Stannosulfit 69 C, Wismutsulfit 72 C.
Muthmann, W., Über den roten Phosphor 303.
— Darstellung von Baryumpermanganat 475 R.
— Reindarstellung von Rubidiumsätzen 471 R.
— und Schäfer, T., Untersuchungen über das Selen 475 R.
Mylius, F. und F. Rose, Einwirkung lufthaltigen Wassers auf Aluminium 316 R.

N.

- Naupert, A. und W. Wense, Einige bemerkenswerte Mineralvorkommnisse in den Salzlagern von Westeregeln 323 R.
Nernst, W., Beteiligung eines Lösungsmittels an chemischen Reaktionen 151 R.
— Osmotischer Druck in Gemischen zweier Lösungsmittel 151 R.
Neubauer, Hugo, Über die Zuverlässigkeit der Phosphorsäurebestimmung als Magnesiumphosphat, insbesondere nach der Molybdänmethode 251.
Newton, H. A., Strukturlinien in dem Meteoriten von Winnebago und einigen anderen Meteoriten 158 R.
Niccoli, E. s. Antony.
Nicklès, Bleitetrachlorid 101 C, 335 C.
— Verbindungen von Arsenhalogenverbindungen und Halogenalkalien 451 C.
Nihoul, E., Bestimmung der Salze des Eisens auf jodometrischem Wege mit Anwendung der Methode zur Bestimmung des Eisens in Mineralien 319 R.
Nikoljukin, Bleitetrachlorid-Chlorammonium 101 C, 336 C.
Nordenskiöld, A. E., Neue Untersuchungen über das Molekulargewicht der Gadoliniterde 154 R.

- Nordenskiöld, G., Andere Formen des Schnees bei sehr tiefen Temperaturen 389 R.
Noyes, A. A., Wasserstoffabspaltung bei den sauren Salzen 386 R.
— W. A., Wirksamer Kondensator für flüchtige Flüssigkeiten und für Wasseranalysen 156 R.
Nutzinger, Zusammensetzung des gelben phosphormolybdänsauren Ammons 276 C.

O.

- Oberholtzer, Vickers s. Smith, E. F.
O'Brien, David, Methoden der Bodenanalyse 157 R.
Ochsenius, C., Salz ist Wärmeersatz 402 R.
Ossan, A., Ein Mineral der Nosean-Hauynggruppe im Elaolithsyenit von Montreal 481 R.
Ost, H., Bestimmung des Fluors in Pflanzenaschen 322 R.
Ostwald, W., Dissoziation des Wassers 386 R.
— Leitung der Elektrizität durch Metalle 385 R.
— Thermochemie der Ionen 385 R.

P.

- Paal, C., Zur Kenntnis der untersalpextrigen Säure 470 R.
Parkman, Aluminiumkarbonate 66 C, Berylliumkarbonate 53 C, Chromkarbonate 78 C, Ferrikarbonate 87 C, Uranylkarbonate 81 C.
Parmentier, Malsanalytische Bestimmung der Borsäure 114 C.
Paschkowezky, S., Darstellung von Magnesiumstickstoff 153 R.
Pasteur, Verhalten der Borsäure gegen Äpfelsäure, Zucker etc. 352 C.
Payne, H. L., Bestimmung von Schwefel in Eisen 320 R.
— Darstellungsmethode von Normaljodlösung 319 R.
— Brennwert von Gasen 480 R.

- Péande St. Gilles, Merkurisulfit 64 C.
- Pease, F. N. s. Dudley.
- Pécharde, Einwirkung der Salzsäure auf Molybdänsäure 237 C.
- Oxalmolybdänsäure 361 C.
- Permolybdänsäure und Permolybdate 317 R.
- Peitzsch, Rohn und Wagner, Fällung der Phosphorsäure aus gelöstem phosphormolybdänsauren Ammon 257 C.
- Pemperton, H. und G. P. Tucker, Natürliche Sodalager bei Laramie Wyoming 321 R.
- Penfield, S. L., Mineralogische Bemerkungen 482 R.
- Cookeit von Paris und Hebron, Maine 482 R.
- Pennock, J. D., Analyse einer Kruste, die sich bei der Natriumbikarbonat-Industrie durch den Ammoniak-Soda-Prozess gebildet hatte 321 R.
- Perkin, W. H., Magnetische Rotation von Schwefel- und Salpetersäure etc. 385 R.
- Perrault, M. A., Bestimmung von Chrom als Chromsäure 320 R.
- Petersen, E., Dissoziationswärme einiger Säuren 151 R.
- Petrenko-Kritschenko, P., Zur Kenntnis der Palladiumsulfide 247.
- Pettersson, O., Methode zur Darstellung von wasserfreien Chloriden der seltenen Erdmetalle 1.
- und August Smett, Neue Methode zur quantitativen Bestimmung des Kohlenstoffes in Eisen und Stahl 305.
- Phipson, F. L., Chemische Beschaffenheit der Atmosphäre von früheren geologischen Epochen bis auf die Jetztzeit 390 R.
- Pickering, Spencer Umfreville, Hydrate der Chlorwasserstoffsäure 315 R.
- Brechungsindices und magnetische Rotationen von Schwefelsäurelösungen 385 R.
- Pickering, Spencer Umfreville, Hydrattheorie von Lösungen. Einige Verbindungen von Alkylaminen und Ammoniak mit Wasser 386 R.
- Versuche über die Diffusion von Substanzen in Lösungen 386 R.
- Isolierung zweier vorhergesagter Hydrate der Salpetersäure 471 R.
- Pickersgill, Nic. s. F. Kehrman.
- Poggiale, Gemischtes Doppelhalogenid von Ammonium und Blei 126 C.
- Popp, Zerlegung der Terbinerde Mosanders 27 C.
- Potilitzin, A. L., Bedingungen der Bildungsübersättigter Lösungen 384 R.
- und Lewtschenko, A., Zersetzungsgeschwindigkeit des Kaliumpermanganats beim Erhitzen 476 R.
- Poulenc, C., Fluoride der Erdmetalle 472 R.
- Studie über die Chromfluoride 154 R.
- Prentice, D. s. Dittmar.
- Prisson, L. V., Datolith von Loughboro, Ontario 323 R.
- Vulkanische Gesteine aus Goughs Island, South Atlantic 482 R.
- Pritzbach, Molybdänoxychloride 245 C.
- Pukall, W., Thonfilter und Anwendung derselben in chemischen und bakteriologischen Laboratorien 478 R.
- R.**
- Ramage, Hugh s. Hartley.
- Rammelsberg, Krystallform des Arsens 413 C.
- Cadmiumsulfit 62 C., Calciumsulfit 58 C., Kobaltosulfit 88 C., Mangano-sulfit 81 C., Magnesiumsulfit 54 C., saures Merkursulfit 64 C., Nickel-sulfit 90 C., Strontiumsulfit 56 C.
- Verhalten des gelben phosphormolybdänsauren Kalis gegen Kali 284 C., der weißen Verbindung gegen Salpetersäure 284 C.
- Zusammensetzung des gelben phosphormolybdänsauren Ammons 276 C., des gelben phosphormolybdänsauren

- Kalis 277 C, des weissen phosphor-
molybdänsauren Ammons und Kalis
278 C., 279 C.
- Ramsay, W. und Emily Aston,
Atomgewicht des Bors 392 R.
- Rang, P. J. F., Periodische Anord-
nung der Elemente 388 R.
- vom Rath, G., Natürliches Gold in
Krystallen 331 C.
- Regnault, Entglasung der arsenigen
Säure 408 C.
- Reischle, Anton, Über einige neuere
Alkaliborate 166: Lithiumborate 169,
Rubidiumborate 173, Cäsiumborate
175.
- und Gerh. Krüfs, Über die
Methoden der quantitativen Bestim-
mung der Borsäure 111.
- Reid, Alex F., Verbesserter Stopfen
für Meßkolben zur schnellen Messung
von Flüssigkeiten 399 R.
- Reisig, Rubidiumborat 173 C.
- Remmler, H., Atomgewicht des Kobalts
durch fraktionierte Behandlung des
Sesquioxides mit Ammoniak 14 C.
- Retgers, J. W., Thalliumsilbernitrat
als schwere Schmelze zu Mineral-
trennungen 322 R.
- Die Bestimmung des spezifischen
Gewichts von in Wasser löslichen
Salzen, III. 152 R.
- Ein reguläres wasserfreies Calcium-
nitrat 153 R.
- Mineralogische und chemische Zu-
sammensetzung des Niederländischen
Dünensandes 158 R.
- Sublimationsprodukte des Arsens 405.
- Richardson, A. E., Lösung von Luft
in Seewasser 389 R.
- van Rijn van Alkemade, G.,
Graphische Behandlung einiger ther-
modynamischer Probleme über Gleich-
gewichtszustände von Salzlösungen
mit festen Phasen 151 R.
- Rimbach, E., Atomgewicht des Bors
316 R.
- Borax als Grundlage der Alkali-
metrie 319 R.
- Rivot, Beudant und Daguin,
Bleitetrachlorid 100 C, 336 C.
- Robinson, Franklin C., Phosphor-
säure im Beryll 323 R.
- Analyse einiger Kalksteine von
Maine 323 R.
- Röhrig, Aluminiumsulfid 65 C, Blei-
sulfid 70 C, Cadmiumsulfid 62 C,
Calciumsulfid 58 C, Kobaltsulfid 88 C,
Mangansulfid 81 C, Magnesiumsulfid
54 C, Nickelsulfid 90 C, Stannosulfite
69 C, Strontiumsulfid 58 C, Thallo-
sulfite 68 C, Wismutsulfite 72 C.
- Rohn s. Peitzsch.
- Roloff, M., Verwendbarkeit des Beck-
mannschen Siedeapparates 152 R.
- Rose, F. s. Mylius.
- G., Nadelförmige Krystalle von
Kupfer aus Bogoslawsk 331 C.
- Bestimmung der Borsäure durch
Zersetzen mit Natriumkarbonat 112 C,
nach Verflüchtigung als Ammonium-
borfluorid 115 C, als Borfluorkalium
114 C.
- Verhalten von Phosphaten gegen
molybdänsaures Ammon 275 C.
- Basische Bleikarbonate 71 C, Cad-
miumkarbonat 62 C, Kobaltkarbo-
nate, basische 90 C, Manganokarbonat
81 C, Silberkarbonat, basisches 52 C.
- Reguläres Arsen 410 C.
- T. K., Verflüchtigung von metalli-
schem Gold 476 R.
- Grenze der Genauigkeit bei der
Untersuchung von Münzgoldproben
476 R.
- Rosenblatt, Th., Bestimmung der
Borsäure als Methylester 112 C.
- Rosenfeld, M., Zerlegung des Wassers
313 R.
- Rosenheim, Arthur, Über die Ein-
wirkung anorganischer Metallsäuren
auf organische Säuren: I. Verhalten
der Oxalsäure und ihrer Salze gegen
Wolframsäure, Molybdänsäure, Va-
nadinsäure 352.
- Rothoff, Atomgewichte von Nickel
und Kobalt 10 C.

- Rousseau, G., Einwirkung von Wasserdampf auf Eisenchlorid 154 R.
- G. und H. Allaire, Chlorborate des Eisens und Methode zur Darstellung von dem Boracit isomorphen Chlorboraten 476 R.
- Roux, M., Reduktion von Silbernitrat unter der Einwirkung des Lichtes 395 R.
- Rubens, Heinrich und Benj. W. Snow, Brechung von Strahlen mit großer Wellenlänge in Steinsalz, Sylvit und Fluorit 385 R.
- Rubricius, H., Einfache Siliciumbestimmung im Roheisen 400 R.
- Rucktäschel, P., Einige Kohlenstoff- und Siliciummetalle; neue allgemeine Methode der Kohlenstoffbestimmung in Metallen 473 R.
- Rücker, A., Bosnische Salinen 480 R.
- Rüdorff, Verbindungen der arsenigen Säure mit Alkalihalogeniden 451 C.
- S.**
- Sabatier, P. und J. B. Senderens, Nitro-Kupfer 398 R.
- Saladin, Elektrischer Ofen 156 R.
- Salzer, Theod., Bemerkung über Normal-Boraxlösung 319 R.
- de Sanderval, Dissoziation des Chlornatriums, wennes bei Gegenwart einer porösen Thonzelle erhitzt wird 316 R.
- Schabus, Krystallform des Bleichlorids 110 C.
- Schäfer, J. s. W. Muthmann.
- Scheibe, Verbindungen von Borsäure und Citronensäure 353 C.
- Scheidig, Fl., Tabelle zur Berechnung der Phosphorsäure bei Anwendung von 0.5 Substanz 400 R.
- Schiff und Sestini, Verbindungen von arseniger Säure mit Kaliumhalogeniden 451 C.
- Schmidt, A., Mineralien der Pyroxengruppe 481 R.
- F. W. s. Krüfs.
- Schmöger, M., Phosphor im Moorboden 322 R.
- Schneider, Verhalten der Palladiumsulfide gegen Wasserstoff 247 C.
- R., Atomgewichte von Nickel und Kobalt 10 C.
- Schreib, H., Herstellung von gefälltem schwefelsauren Kalk aus den Ablaugen der Ammoniaksodafabrikation 401 R.
- Schröder, Iw., Abhängigkeit der Löslichkeit eines festen Körpers von seiner Schmelztemperatur 385 R.
- van der Kolk, J. L. C., Mischkrystalle von Salmiak und Eisenchlorid 159 R.
- Schützenberger, P., Flüchtigkeit des Nickels 18 C.
- Verflüchtigung von Kieselsäure 473 R.
- Schulze, Molybdänoxyfluorid 245 C.
- Schwalbe, Ch. s. Melikoff.
- Schwarze, F., Phenylsulfophosphat 187 C.
- Scott, A., Volumenzusammensetzung des Wassers 469 R.
- Seidel, O., Bleitetrachlorid 336 C.
- Seligsohn, Umsetzungsprodukte des gelben phosphormolybdänsauren Ammons mit Acetaten 283 C.
- Zusammensetzung des gelben phosphormolybdänsauren Ammons 275 C, 276 C.
- Selmi s. Sobrero.
- Senderens, J. B. s. Sabatier.
- Sestini s. Schiff.
- Setterberg, Kobaltokarbonate 90 C, Merkurikarbonate 64 C, Merkurokarbonat, normales 64 C, Nickelkarbonate, basische 92 C.
- Seubert, Karl und M. Elten, Basische Metallkarbonate des Aluminiums 67, Berylliums 54, Eisenoxyds 88, Uranyls 80, Wismut 76.
- — Basische Metallsulfite: Aluminium 66, Baryum 60, Beryllium 52, Blei 71, Cadmium 62, Calcium 58, Chrom 76, Eisenoxyd 86, Eisenoxydul 84, Kobalt 89, Kupferoxyd 48, Kupferoxyd-Oxydul 50, Magnesium 56, Mangan 82, 83, Nickel 91, Queck-

- silberoxyd 65, Strontium 58, Thallium 68, Uranyl 79, Wismut 73, Zink 61, Zinn 69.
- Seyler, C. A., Übersättigung von Sauerstofflösungen in Wasser 389 R.
- Shenstone, W. A. und Beck, C. R., Darstellung von Phosphorsäureanhydrid, frei von niederen Oxyden des Phosphors 471 R.
- Shields, John, Hydrolyse in wässerigen Salzlösungen 467 R.
- Shinn, Owen, E. F. L. s. Smith.
- Smetham, G., Bestimmung von Eisenoxyd und Thonerde in Mineralphosphaten 157 R.
- Smett, Aug. s. Pettersson, Otto.
- Smith, E. A., Anwesenheit und Bestimmung von Gold und Silber in Antimon und Wismut 401 R.
- E. F. und Bird Moyer, J., Trennung des Quecksilbers von Wismut auf elektrolytischem Wege 96.
- — Elektrolytische Trennungen 267.
- und Muhr, Elektrolytische Metallfällungen aus weinsaurer Lösung 273 C.
- und Lenher, Viktor Einwirkung von Ammoniakgas auf Wolframylchlorid 374.
- und Owen L. Shinn, Einwirkung von Ammoniakgas auf Wolframchlorid 381.
- und Vickers, Oberholtzer, Über die Einwirkung der Haloidsäuren in Gasform auf Molybdänsäure 236.
- und D. L. Wallace, Elektrolytische Trennung von Kupfer und Antimon 273.
- J. L., Alkalichloride, Überführung in Karbonate 345 C.
- Watson, Die Bildung und eine neue Darstellungsmethode von Stickoxydul 314 R.
- Weitere Bemerkungen über die Bildung von Stickoxydul 314 R.
- Schürmanns Reaktionen 319 R.
- Snow, Benj. W. s. Rubens.
- Sobrero und Selmi, Bleitetrachlorid 100 C, 335 C.
- Söderbaum, Verbindungen des Platin-dioxyds mit Oxalsäure 353 C.
- Sommaruga, E. von, Atomgewichte von Nickel und Kobalt 10 C.
- Sonnenschein, Zusammensetzung des gelben phosphormolybdänsauren Ammons 275 C, 276 C.
- Soret, Ch. und Ch. Eug. Guye, Cirkularpolarisation des Quarzes bei niedrigen Temperaturen 311 R.
- Souchay, Verbindungen von Weinsäure mit antimoniger Säure 353 C.
- und Lenfsen, Verbindungen von Oxalsäure und antimoniger Säure mit arseniger Säure 353 C.
- Spiegs, Zusammensetzung des gelben phosphormolybdänsauren Ammons 276 C.
- Sprenger, Konstitution der Phosphorwolframsäure 279 C.
- Spring, W., Flüchtigkeit des Nickels 18 C.
- Squier, Owen, Elektrotechnische Wirkungen infolge von Magnetisierung 468 R.
- Stahl, Molybdänsäure als Farbenreagenz auf aromatische Oxykörper 354 C.
- Starr, J. E. s. Ludeking.
- Stokes, H. N., Amidophosphorsäure 391 R.
- Stoklasa, J., Bestimmung des Stickstoffes in Kali-Natron-Salpeter und in Salpetersäure 156 R.
- Stolba, Bestimmung der Borsäure als Borfluorkalium 114 C.
- Stone, George C., Trennung von Kalk und Magnesia von Zink als Phosphate 155 R.
- Storch, L., Reduktion von Eisenoxydlösungen und Aufschliessung von geglühtem Eisenoxyd 320 R.
- Struve s. Svanberg.
- Styffe, Kunt, Aluminium als Reinigungsmittel für Metalle 480 R.
- Sutherland, W., Gesetze der Molekularkraft 468 R.

Svanberg und Struve, Verhalten von Baryumchlorid gegen die ammoniakalische Lösung des gelben phosphormolybdänsauren Ammons 283 C.

— Verhalten von Phosphaten gegen molybdänsaures Ammon 275 C.

Svenssen, N., Verbindungen von Oxalsäure mit antimoniger Säure 353 C.

T.

Tamman, G., Binnendrucke in Lösungen 469 R.

Tanatar, S., Über die zwei Modifikationen des Chlorjodids 470 R.

Teclu, Nic., Zur Frage der Laboratorium-Brenner 401 R.

Thilo, J., Gefrierpunkte von Schwefelsäuren verschiedener Konzentration und Schwefelgehalt der gefrorenen und ungefrorenen Teile 386 R.

Thugutt, St. J., Abweichungen von den Gasgesetzen der Lösungen 310 R.

Tigerstedt, A., Vereinfachung bei der fraktionierten Destillation 321 R.

Tollens, Untersuchung des Magnesiumpyrophosphats 257 C.

Topf, Verhalten einer alkalischen Jodlösung gegen Thiosulfat 149 C.

Torrey, Joseph, Nachweis von Chlor, Brom und Jod in dem gleichen Gemenge 156 R.

Traube, Molybdängehalt des Scheelits 237 C.

— Amid und Imid der Schwefelsäure 313 R.

Troost, L., Darstellung von Zirkonium und Thorium 474 R.

— und Hautefeuille, Roter Phosphor 304 C.

Tsuruta, K., Verdampfungswärme von Salzsäure 469 R.

Tucker, G. P. s. Pemberton.

Tuttle, Verhalten des Ammoniaks gegen Molybdänsäure, Molybdänchlorid 374 C., Wolframsäure, Wolframchlorid 381 C.

Tutton, Alfr. E., Beziehung zwischen dem Atomgewicht und der Größe der Krystallwinkelisomorpher Reihen. Studium der Kalium-, Rubidium- und Cäsiumsalze der monoklinen Reihe von Doppelsulfaten $R_2M(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ 471 R.

U.

Uhrlaub, Verhalten des Ammoniaks gegen Molybdänsäure, Molybdänchlorid 374 C., Wolframsäure, Wolframchlorid 381 C.

Ulrich, G. H. F., Über einen zu Makariwa bei Invercargill, Neu-Seeland, gefundenen Meteorstein 402 R, 482 R.

V.

Valenta, E. s. Eder.

Vauquelin, Palladiumsulfid 247 C.

— s. Fourcroy.

Vernon, H. M., Reaktionen von Ferrisalzen mit Sulfoeyaniden 397 R.

Villiers, A. und Fr. Berg, Bestimmung der Phosphorsäure 480 R.

Völkel, Gemischtes Doppelhalogenid von Ammonium und Blei 126 C.

Voorhees, Edw. B. und Louis A., Neue Apparate 478 R.

Vulpus, G. und E. Holdermann, Prüfung von Ferrum reductum 478 R.

W.

Wächter, Manganosulfit 81 C.

Wagner s. Peitzsch.

Wallace, Chromkarbonate 78 C., Ferrikarbonate 87 C.

— s. Edgar F. Smith.

Warren, H. N., Magnesium-Zink-eisen 400 R.

— Merkwürdige Bildungsweise des Elementes Silicium 393 R.

— Zersetzung von Zinnschlacken nach der Fluoridmethode 400 R.

— Verbindung von Sauerstoff und Wasserstoff 389 R.

— Verbesserungen der Boraxfabrikation 480 R.

- Wdowiszewski, H., Schüttelmaschine für Phosphorbestimmungen 400 R.
- Weber, L., Neue Form des Quecksilberbarometers 321 R.
- Wedding, H., Bedeutung des Magnets für die basische Ausfütterung von Flusseisenöfen 321 R.
- Quantitative Abscheidung des Eisens aus Metallsalzlösungen nach dem J. W. Rothschen Verfahren 399 R.
- Wedemeyer, R., Stickstoffbestimmung in Nitraten nach Schmitt 477 R.
- Weibull, Mats, Analyse von Fischguano, Poudrette etc. 401 R.
- Wheeler, H. L., Die Doppelhalogenide von Arsen mit Cäsium und Rubidium und einige Verbindungen des Arsen-trioxyds mit den Halogeniden von Cäsium, Rubidium und Kalium 451.
- Wells, H. L., Eigentümliche Halogenverbindungen von Kalium und Blei 346.
- Methode zur quantitativen Bestimmung von Cäsium- und zur Darstellung reiner Cäsium und Rubidiumverbindungen 341.
- Rubidium-Blei-Halogenide und Übersicht über die Doppelhalogenverbindungen des Bleis 129.
- Über einige Doppelsalze von Bleitetrachlorid 335.
- und Johnston, W. R., Über die Ammonium-Blei-Halogenide 117.
- Wense, W. s. Naupert.
- Wernke, Phosphormolybdänsaures Ammon, weißes 278 C.
- Whitlock, T. C. s. Dunnington.
- Wijs, J. J., Dissoziation des Wassers 386 R.
- Wildermann, M., Cyklische Gleichgewichte 151 R.
- Wilm, Theodor, Natriumplatin-cyanür 298, Verhalten zu Chlor 299.
- Über quecksilberhaltige Goldkrystalle 325.
- Wilm, Th., Vorkommen von palladiumhaltigem Gold im Kaukasus 300, 476 R.
- Winkelblech, Kobaltokarbonate 90 C.
- Winkler, Entglasung der arsenigen Säure 408 C.
- Löslichkeit von Nickel mit Kobalt in Wasser 12.
- Über die vermeintliche Zerlegbarkeit von Nickel und Kobalt und die Atomgewichte dieser Metalle 10.
- Verhalten des Natriumgoldchlorides gegen Nickel und Kobalt 11 C.
- Zur Bestimmung der Atomgewichte von Nickel und Kobalt 462.
- Woehler, Verhalten des Ammoniaks gegen Wolframsäure und Wolframschlorid 381 C.
- Wrightson, Elektrolytische Trennung von Kupfer und Antimon 273 C.
- Wurtz, Einteilung der wasserhaltigen Borate 168 C.
- Wulff, G., Cirkularpolarisation des Lichtes in den Krystallen des wasserfreien Kaliumlithiumsulfats 159 R.
- Wyrouboff, G., Kalium- und Ammoniumtetrachromate 317 R.

Y.

- Young, W. Gathorne, Fehlerquelle bei der volumetrischen Chlorbestimmung nach Mohr 478 R.

Z.

- Zahorski, B. s. Alex. Clafsen.
- Zaloziecki, R., Vorkommen und Bildung von Glaubersalz in den Kalibergwerken von Kalusz 482 R.
- Zimmermann, Cl., Atomgewichte von Nickel und Kobalt 10 C.
- Zinkeisen, W., Mineralwasserfabrikation 401 R.
- Zenker, Natur des weißen phosphormolybdänsauren Ammons 283 C.
- Zusammensetzung des weißen phosphormolybdänsauren Ammons 278 C.

Handbuch der organischen Chemie.

Von

Dr. F. Beilstein,

Mitglied der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften zu St. Petersburg,
Professor der Chemie am Technologischen Institut daselbst.

Dritte Auflage.

In Lieferungen zum Preise von je **M. 1.80.**

(Der erste Band — 25 Lieferungen — ist in kurzem vollständig.)

Moderne Chemie.

Zwölf Vorträge, vor Ärzten gehalten.

Von

Dr. Lassar-Cohn,

Privatdocent für Chemie an der Universität zu Königsberg.

1891. **M. 3.50.**

Arbeitsmethoden für organisch-chemische Laboratorien.

Ein Handbuch für Chemiker, Mediziner und Pharmazeuten.

Von

Dr. Lassar-Cohn,

Privatdocent an der Universität Königsberg.

Mit 30 Figuren im Text. 1891. **M. 5.—.**

Repetitorium der Chemie.

Mit besonderer Berücksichtigung der für die Medizin wichtigen Verbindungen
sowie des

„Arzneibuches für das Deutsche Reich“

• namentlich zum Gebrauche

für Mediziner und Pharmazeuten.

Bearbeitet von

Dr. CARL ARNOLD,

Professor der Chemie an der Königlichen Thierärztlichen Hochschule zu Hannover.

Fünfte verbesserte und ergänzte Auflage. 1893. Preis gebunden M. 6.—.

